Technischen Chemie.

Dr. F. Stohmann.

Muspratt's

Theoretische, praktische und analytische

Chemie,

in Anwendung auf Künste und Gewerbe.

Frei bearbeitet

von

Dr. F. Stohmann.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten aus dem Mezger'schen Atelier in Braunschweig.

Zweite
verbesserte und vermehrte Auflage.

Zweiter Band.

Dextrin — Gummi.

Braunschweig,
C. A. Schwetschke und Sohn.
(M. Bruhn.)
1866.

Encyklopädisches Handbuch

der

Technischen Chemie.

Von

Dr. F. Stohmann.

Zweiter Band.

Dextrin — Gummi.

Mit 418 Holzschnitten.

Auf Grundlage von Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe frei bearbeitet.

Braunschweig,

C. A. Schwetschke und Sohn.

(M. Bruhn.)

1866.

Inhalt des zweiten Bandes.

Dextrin.

Dextrin, Stärkemehldextrin, Stärkegummi, künstliches Gummi. — Gewöhnlich werden einige in der Natur vorkommende, zum Theil übereinstimmend zusammengesetzte organische Substanzen als Kohlenhydrate bezeichnet, nicht etwa, weil sie aus Kohlenstoff und Wasser bestehen, sondern weil sie sowohl bei gleichem als verschiedenem Kohlenstoffgehalt Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß enthalten, in welchem diese Wasser bilden können. Solche Kohlenhydrate, deren chemische Constitution theils gar nicht, theils sehr wenig gekannt ist, sind unter anderen Stärkemehl, Holzfaser, Gummi; es werden die Zuckerarten in der Regel noch als solche bezeichnet, obgleich man sie als Alkohole anzusehen berechtigt ist, und auch das in Rede stehende Dextrin wird denselben zugezählt, zumal es in mannigfacher Beziehung zu einzelnen Kohlenhydraten steht. Es ist wie Stärkemehl und Holzfaser zusammengesetzt; es kann aus diesen dargestellt und selbst in Traubenzucker verwandelt werden, so daß es gleichsam als ein bei der Umwandlung des Stärkemehls und der Holzfaser in Traubenzucker entstehendes Zwischenproduct anzusehen ist, und es gleicht in vielen Eigenschaften so sehr dem Gummi, daß es lange mit diesem verwechselt werden konnte. Erst 1833 unterschieden es Biot und Persoz als eigenthümlichen Stoff vom Gummi und nannten es Dextrin, weil seine wäßrige Lösung die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nicht wie eine Gummilösung links, sondern rechts (dexter) ablenkt.

Vorkommen und Bildung des Dextrins. — Dextrin findet sich in vielen Pflanzensäften. Wahrscheinlich ist es oft bei Pflanzenuntersuchungen für Gummi gehalten worden; denn es tritt wohl häufiger im Pflanzenorganismus auf, als es bisher gefunden ist, weil seine Bedeutung für die Pflanzenentwicklung nicht gering zu sein scheint. Schleiden hält Dextrin sogar für den eigentlichen bildungsfähigen Pflanzenbestandtheil, und legt ihm in dieser Beziehung eine weit größere Bedeutung bei, als dem mehr als Ausscheidungsproduct der Pflanze zu betrachtenden Gummi. Seine Ansicht wird dadurch begründet, daß Dextrin vorzüglich in solchen Pflanzentheilen auftritt, in denen Zellen gebildet werden, aus denen neues Zellgewebe sich entwickelt. So findet sich Dextrin in verschiedenen Samen; Fürstenberg fand es 1843 im Weizen und Roggen, von Planta neuerdings im keimenden Mais; Oudemans bestimmte seine Menge im lufttrocknen Weizen zu 4,5, in Weizenkleie zu 5,52, in Roggenkleie zu 7,79 Proc.; Stein in der Gerste zu 6,5, im Luftmalz zu 7,55, im Darrmalz zu 8,23 Proc.; Albini in den echten Kastanien sogar zu 22,8 bis 23,3 Proc.

Aber auch im Thierreich ist Dextrin angetroffen: Sanson und Bernard wiesen es in Blut und Muskeln, Sanson allein in Milz und Leber nach. Doch scheint Dextrin kein constanter Bestandtheil des thierischen Organismus zu sein, sein Vorkommen vielmehr von dessen Ernährungsweise abzuhängen, da Bernard es nur im Fleisch solcher Thiere fand, die mit Hafer oder anderen Körnern gefüttert waren, es aber im Fleisch von mit Möhren gefütterten Thieren nicht entdecken konnte.

Während man über die Entstehung des Dextrins im Thier- und Pflanzenorganismus fast Nichts weiß, kennt man Bedingungen seiner Bildung außerhalb des Organismus. Ausschließlich bietet sich im Stärkemehl ohne Unterschied seiner Abstammung das Material zur künstlichen Darstellung des Dextrins dar, was zu seiner Bezeichnung als Stärkegummi Veranlassung gegeben hat. Zwar hat Braconnot 1819 auch beim Erwärmen von Holzfaser mit mäßig concentrirter Schwefelsäure eine gummiartige Substanz erhalten, die Béchamp 1856 unter ähnlichen Umständen erhalten als Holz-Dextrin bezeichnete, und neuerdings wieder von Payen bei lange dauernder Einwirkung von Salzsäure auf nicht zu dichte Holzfaser gewonnen wurde. Allein es scheint dieses Holzdextrin nicht identisch mit Stärkemehldextrin zu sein; obgleich es letzterem in vielen Eigenschaften gleicht, so unterscheidet es sich nach Béchamp doch von ihm durch ein geringeres Ablenkungsvermögen seiner Lösung für die Ebene des polarisirten Lichtstrahls, und durch die Bildung eines Binitrodextrins beim Einwirken von rauchender Salpetersäure, welches schwerer in Weingeist löslich ist, als das in gleicher Weise aus Stärkemehldextrin dargestellte Binitrodextrin.

Unter Dextrin versteht man allgemein Stärkemehldextrin. Zuerst ist seine Bildung beim Rösten des

Stärkemehls beobachtet. Nachdem Vauquelin und Bouillon-Lagrange gefunden hatten, daß geröstetes Stärkemehl mehr oder weniger in Wasser löslich sei und seine Lösung beim Verdunsten eine von ihnen als Gummi bezeichnete Substanz hinterlasse, erkannte Döbereiner, daß die größere oder geringere Löslichkeit des gerösteten Stärkemehls vom höheren oder niederern Grade der bei seiner Röstung herrschenden Temperatur abhänge, und Payen ermittelte 1834, daß bei 200 bis 210° geröstetes Stärkemehl sich am vollständigsten im Wasser löse, am vollständigsten in das inzwischen Dextrin genannte Gummi verwandelt sei. Nach den früheren Ansichten über die Beschaffenheit des Stärkemehls war eine Erklärung seiner Umwandlung beim Rösten leicht gefunden. Stärkemehl sollte nach 1716 von Leuwenhoek ausgeführten Untersuchungen aus Körnchen bestehen, deren Hülle und Inhalt chemisch verschieden seien, und Raspail meinte 1825 gefunden zu haben, daß deren Hülle in Wasser unlöslich, deren Inhalt aber darin löslich und mit arabischem Gummi identisch sei. Darnach wurde angenommen, daß beim Rösten des Stärkemehls die Hüllen seiner Körnchen zerrissen würden, ihr Inhalt darnach sich in Wasser löse und beim Verdunsten der Lösung zurückbleibe. Allein Lassaigne hatte schon 1824 darauf aufmerksam gemacht, daß Stärkemehl gar kein Gummi enthalte, weil es beim Erhitzen mit Salpetersäure nicht wie dieses Schleimsäure, sondern Kleesäure liefere; Caventou wies 1826 nach, daß weder Gummi noch überhaupt eine in Wasser lösliche Substanz im Stärkemehl enthalten sei, und Guibourt erkannte 1829, daß die Verschiedenheit in der Structur der Stärkemehlkörner bedingt sei durch den verschiedenen Aggregatzustand einer und derselben Substanz. Nun mußte die frühere Ansicht über das Entstehen des Dextrins aus Stärkemehl beim Rösten unhaltbar werden. Und als endlich Payen und Persoz in Frankreich, Fritsche, Schleiden und von Mohl in Deutschland mit Sicherheit darlegten, daß reines Stärkemehl ein gleichartig zusammengesetzter Stoff sei, daß die inneren Schichten des Stärkemehlkornes nur wasserreicher und daher weniger dicht als seine äußeren seien, da wurde bald allgemein, wie noch jetzt, angenommen, daß Dextrin in höherer Temperatur aus Stärkemehl nicht abgeschieden, sondern aus der ihm isomeren Stärkemehlsubstanz gebildet werde.

Es scheint Dextrin das einzige Umwandlungsproduct des Stärkemehls zu sein; nur lufttrocknes Stärkemehl soll nach Maschke's Angaben beim Rösten, wie bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade sich neben Dextrin auch in eine in Wasser lösliche Modification des Stärkemehls umwandeln.

Dextrin bildet sich ferner nach Mitscherlich beim Erhitzen von Stärkemehl mit Wasser auf 150°, nach Jacquelain auf 160°; es trennt sich dabei nach Letzterem zuerst die Hülle vom körnigen Inhalt der Stärkemehlkörner, und dieser verwandelt sich später in Dextrin.

Leicht bewirken Säuren die Umwandlung des Stärkemehls in Dextrin. Bald nachdem Kirchhoff 1811 Stärkemehl durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker (Stärkezucker, Krümelzucker) übergeführt hatte, erkannte Caventou, daß sich hierbei außer Traubenzucker auch eine gummiartige Substanz bilde. Als dann durch die 1833 von Biot und Persoz ausgeführten optischen Untersuchungen der Lösung von Stärkemehl in warmer verdünnter Schwefelsäure festgestellt worden war, daß diese Lösung die Ebene eines durch sie hindurchgehenden polarisirten Lichtstrahls nach rechts ablenke, daß ihr Ablenkungsvermögen anfangs sehr groß sei, wenn sie die von ihnen Dextrin genannte gummiartige Substanz gelöst enthielt, daß es sich aber in dem Verhältniß vermindere, als sich in der fortgesetzt erwärmten Lösung Traubenzucker bildete, und daß es erst constant werde, wenn sie nur Traubenzucker gelöst enthielt, da gelangten Biot und Persoz zu dem Schluß, daß je nach Dauer der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl Dextrin oder Traubenzucker gebildet werde, und die Bildung des ersteren der des letzteren vorhergehe. Das eigenthümliche optische Verhalten einer Dextrinlösung führte bald darauf hin, eine Uebereinstimmung zwischen dem durch's Rösten und dem durch Schwefelsäure aus Stärkemehl gebildeten Dextrin festzustellen, auch andere Säuren aufzufinden, welche ähnlich wie verdünnte Schwefelsäure auf Stärkemehl einwirken. Biot und Persoz stellten Dextrin aus Stärkemehl dar, mit warmer verdünnter Salpeter- oder Salzsäure, Payen mit Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur, Couverchel mit Weinsäurelösung bei einstündigem Erhitzen auf 125°, Jacquelain mit Oxalsäurelösung bei einstündigem Erhitzen auf 130°, Béchamp mit concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; auch Essigsäure von mittlerer Concentration sollte nach Biot und Persoz bei 100 bis 130° Stärkemehl in Dextrin, jedoch nicht in Traubenzucker umwandeln, nach Béchamp aber entstehen ein oder mehrere Producte, die sich nicht wie das gewöhnliche Dextrin verhalten und auch nicht gährungsfähig sind.

Fast unter denselben Verhältnissen wie durch Säuren bildet sich Dextrin durch Diastase aus Stärkemehl. Als Dubrunfaut 1823 beobachtet hatte, daß Malz oder Mehl gekeimter Gerste in Wasser vertheiltes Stärkemehl löslich mache und in Traubenzucker verwandele, schrieb er diese Wirkung einem in gekeimter Gerste enthaltenen, in Wasser unlöslichen und von Proust Hordein genannten Stoff zu; als er aber 1830 auch beim Erwärmen des Stärkemehls mit einem bei 62° bereiteten wäßrigen Malzauszuge Traubenzucker erhalten hatte, mußte er nothwendig diese Wirkung einem in Wasser löslichen Bestandtheil der gekeimten Gerste zuschreiben. Payen und Persoz stellten diesen 1833 dar, nannten ihn Diastase (s. Alkohol und Bier), und fanden beim Prüfen seines Verhaltens gegen Stärkemehl, daß seine Lösung dieses besonders bei 70 bis 75° gleichzeitig in Dextrin und Traubenzucker verwandele. Payen wies später nach, daß sich die Wirksamkeit der Diastase auf Stärkemehl überhaupt nur zwischen 10 bis 80° äußere, daß dabei der Traubenzuckerbildung die des Dextrins vorhergehe, obgleich nie ein oder das andere Product ausschließlich entstehe, sondern gleich anfangs neben Dextrin auch Traubenzucker gebildet werde, und daß die letzten Mengen Dextrin nur dann in Traubenzucker verwandelt werden können, wenn der bereits ge-

bildete, die Wirkung der Diastase auf Dextrin hemmende Traubenzucker zeitweilig durch Versetzen in Gährung aus der Lösung entfernt werde.

Von sonstigen Bedingungen der Bildung des Dextrins ist noch hervorzuheben, daß Saussure es durch längeres Einwirken der Luft, St. Victor und Corvisart durch Einwirken vom Sonnenlicht auf Stärkemehlkleister entstehen sahen, Payen es bei 12-stündigem Erwärmen des Stärkemehls mit 5-procentiger Kali- oder Natronlösung auf 50 bis 60° erhielt, Mialhe und Lassaigne Stärkemehl durch Speichel in Dextrin und Traubenzucker verwandeln konnten, und Mège-Mouriès dieselben Producte erhielt, wenn er ein in den inneren Zellen von Weizen-, Roggen- und Gerstenkleie enthaltenes, in Wasser lösliches, von ihm Cerealin genanntes Ferment bei 60 bis 70°, oder die innere stickstoffreiche, unmittelbar die Mehlmasse im Korn umgebende Zellenmembran der Weizenkleie selbst auf Stärkemehl einwirken ließ.

So mannigfach auch die Bedingungen zur Bildung von Dextrin sind, so weiß man doch Nichts über den Vorgang, der beim Einwirken von Säuren, Diastase und anderen Stoffen auf Stärkemehl stattfindet. Nur hat man beobachtet, daß die Säuren hierbei nicht zersetzt werden, aber die Wirksamkeit der Diastase auch unter sonst günstigen Bedingungen begrenzt ist. Die frühere Ansicht, wonach die Hüllen der Stärkemehlkörner ebenso wie beim Rösten, auch durch Säuren und Diastase zerrissen oder zerstört werden sollten und hinterher das von ihnen eingeschlossen gewesene Dextrin sich löse, wurde unhaltbar, als Stärkemehl als eine einfache, gleichartig zusammengesetzte, in Wasser unlösliche, dextrinfreie Substanz erkannt war; allgemein wurde nun angenommen, daß Dextrin ein unter den erwähnten Verhältnissen entstandenes Umwandlungsproduct des Stärkemehls sei, das später unter Wasseraufnahme in Traubenzucker übergehe. Nur einmal ist im Jahre 1860 diese Annahme von Musculus als irrig bezeichnet worden. Er hält Traubenzucker nicht durch Wasseraufnahme aus Dextrin gebildet, sondern sieht Dextrin und Traubenzucker für directe und gleichzeitig auftretende Zersetzungsproducte des Stärkemehls an, weil nach seinen Untersuchungen beim Erwärmen des Stärkemehls mit Diastase auf 70 bis 75°, oder beim Kochen desselben mit 1-procentiger Schwefelsäure die Bildung des Traubenzuckers nur so lange rasch erfolgt, als noch Stärkemehl vorhanden ist, dann aber bei angewandter Diastase ganz aufhört, bei angewandter Schwefelsäure nur sehr langsam fortschreitet, obgleich in beiden Fällen noch große Mengen Dextrin in Lösung sind. 3 At. Stärkemehl sollen nach Musculus unter Wasseraufnahme 2 At. Dextrin und 1 At. Traubenzucker unter den erwähnten Umständen liefern, Diastase und Säuren also $^2/_3$ des Stärkemehls in Dextrin, $^1/_3$ desselben in Traubenzucker überführen.

Gegen Musculus' Ansicht sprechen die 1861 von Payen gemachten Beobachtungen. Dieser sah bei $3^1/_2$- bis 5-stündigem Einwirken von 3-procentiger Schwefelsäure, oder einer entsprechenden Menge Salzsäure auf Stärkemehl mehr Traubenzucker und weniger Dextrin entstehen, als dem Verhältniß von 1 : 2 entspricht; er beobachtete allerdings eine langsamere Bildung des Traubenzuckers bei $2^1/_2$-stündigem Einwirken von Diastase auf Stärkemehl, als sie Säuren veranlassen; allein sobald der zuerst gebildete die Wirkung der Diastase hemmende Traubenzucker in Gährung versetzt war, fand auch die Traubenzuckerbildung in der Lösung wieder von Neuem und so stark wie anfangs Statt. Payen's Annahme, daß demnach bei diesem Proceß die größte Menge des zuerst gebildeten Dextrins in Traubenzucker übergeführt sei, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß er direct aus Dextrin beim Kochen mit 3-procentiger Schwefelsäure und beim Einwirken von Diastase Traubenzucker darstellte. Gegen Musculus' Ansicht spricht ferner die in Brauereien gemachte Erfahrung, daß stets mehr als $^1/_3$ des verwandten Stärkemehls beim Maischen in Traubenzucker übergeht. Im fertigen Bier fand zwar Reischauer fast genau auf 1 At. Traubenzucker 2 At. Dextrin; die Würze desselben Bieres hatte aber mehr Traubenzucker, wenn auch immerhin nicht so viel als Dextrin, enthalten.

Dextrin ist jedoch nicht das einzige Product, welches Stärkemehl vor seiner Umwandlung in Traubenzucker bildet. Béchamp hat nachgewiesen, daß es durch Säuren oder Diastase zuerst desorganisirt werde, und in Folge dessen beim Kochen mit Wasser keinen Kleister mehr bilde; daß es darauf allmälig in in Wasser lösliches Stärkemehl übergehe, dessen Lösung noch durch Jod wie Stärkemehl gebläuet werde und ein besonders großes Ablenkungsvermögen für die Ebene des polarisirten Lichtstrahls besitze; daß dieses sich dann in Dextrin verwandele und endlich das Dextrin in Traubenzucker und in eine nicht gährungsfähige hygroskopische Substanz übergehe.

Das unter den angegebenen Verhältnissen aus Stärkemehl dargestellte Dextrin soll nicht immer ganz übereinstimmendes Verhalten gegen gewisse Reagentien zeigen, weshalb vielfach die Existenz mehrerer Dextrine ausgesprochen worden ist. Nach Jacquelain ist beim Erhitzen von Stärkemehl mit 5 Th. Wasser auf 160° nach $^3/_4$ Stunden ein mit Jod sich purpurn färbendes, nach $1^3/_4$ Stunden mit Jod sich nicht färbendes Dextrin gebildet; ebenso soll nach 20 Minuten langem Erhitzen von Stärkemehl mit gleichviel Wasser und 0,003 bis 0,005 Th. Oxalsäure oder Schwefelsäure auf 130° ein durch Jod sich purpurn färbendes, nach 1-stündigem Erhitzen aber ein durch Jod sich nicht färbendes Dextrin entstehen. Dieselbe Beobachtung machte Neubauer, als er verdünnte Säuren auf Stärkemehl einwirken ließ, und verschiedene abweichende Eigenschaften beobachtete Dolffs im aus Malz durch Rösten und durch verdünnte Säuren dargestellten Dextrin. Das durch Jod sich purpurn färbende Dextrin scheint immer erst zu entstehen und in das mit Jod sich nicht färbende übergehen zu können.

Darstellung des Dextrins. — 1) Durch Rösten des Stärkemehls. Gewöhnlich wird Kartoffelstärkemehl ohne weitere Vorbereitung verwendet; selten werden andere Stärkemehlarten benutzt, nachdem sie nöthigenfalls gepulvert worden sind. Erfahrungsmäßig darf beim Rösten des Stärkemehls einerseits die Temperatur nicht über 200 bis 210° steigen, weil es

sonst theilweis verbrennt, andererseits aber braucht sie nicht immer so hoch gesteigert zu werden, da manche Stärkemehlarten, oder feuchtes Stärkemehl schon bei niedrigerer Temperatur, lufttrocknes, etwa 18 Proc. Wasser enthaltenes Stärkemehl z. B. schon bei raschem Erhitzen auf 160° in Dextrin verwandelt werden. Es erklärt sich hieraus das Vorkommen des Dextrins im Brot.

Payen empfiehlt, Stärkemehl auf flachen Kästen von Eisen- oder Messingblech in Schichten von 3 bis 4 Centimeter Höhe auszubreiten und je 24 solcher Kästen neben und über einander in durch Luftheizung zu erwärmenden Räumen so lange auf 210° zu erhitzen, bis das Stärkemehl schwach gefärbt erscheint und in Wasser löslich geworden ist. Die Räume für solche Röstung sind verschieden eingerichtet. In der Fabrik von Roberts, Dale u. Comp. in Manchester z. B. werden eiserne Kästen verwendet, welche nur zu zweien in einen gewölbten Ofen eingesetzt sind und durch ein Kohlenfeuer auf die erforderliche Temperatur gebracht werden, welches zwei solche Oefen gleichzeitig heizt. Häufig sind auch die flachen Kästen durch rotirende Cylinder ersetzt. In der Fabrik von Proudfoot u. Comp. in Manchester liegen je 5 solcher eiserner Cylinder von 10 Fuß Länge und 1 Fuß Durchmesser retortenartig neben und über einander in einem gemeinschaftlichen Ofen, und zwar etwas geneigt, so daß das an ihrem höher liegenden Ende hineingeschüttete Stärkemehl bei ihrer langsamen, gleichmäßigen Drehung über die auf 200° erhitzten inneren Wandflächen der Cylinder fortgleiten muß und dadurch in Dextrin verwandelt, am niedriger liegenden Ende der Cylinder in Holzkästen ausgeschüttet werden kann. Die Bewegung der Cylinder wird durch ein mittleres Zahnrad bewerkstelligt, welches in die 5 kleineren Zahnräder der in den Ofen eingelegten Eisencylinder eingreift und deren gleichzeitige Bewegung bedingt. Sie liefern täglich 80 Centner Dextrin.

Eine recht gleichmäßige Röstung des Stärkemehls ist wünschenswerth; um sie zu erreichen, wird es in einigen Fabriken in Cylinder von Eisen- oder Kupferblech gebracht, durch welche eine eiserne, mit Kurbeln versehene und in Lagern ruhende Achse geht. Während dann ein solcher Cylinder in auf 180° erhitztem Oel liegt, wird seine Achse in Drehung versetzt und dadurch das im Cylinder aufgerührte Stärkemehl allmälig ganz gleichmäßig erhitzt. Oder Stärkemehl wird in mäßig dicken Schichten in einer flachen offenen Pfanne mit doppelten Böden ausgebreitet und zwischen beiden Böden gegossenes Oel auf die nöthige Temperatur erhitzt; und da besonders Kartoffelstärkemehl sich leicht beim Rösten an die Wandungen der Gefäße anhängt, selbst wenn sich diese drehen, so verwendet man in einigen Fabriken Kessel mit flachen Böden, von denen mittelst eines mit Bürsten versehenen Rührapparates das Stärkemehl während des Röstens aufgerührt wird.

Nicht selten wird Stärkemehl nach Zusatz anderer Stoffe geröstet. Rey läßt aus 20 Kilogr. Kartoffelstärkemehl nach dem Anrühren mit 25 Liter Wasser und Zusatz von 0,5 Kilogr. Alaunpulver mit 40 Liter kochendem Wasser erst Kleister kochen, und diesem nach dem Erkalten so viel Kartoffelstärkemehl hinzumischen, daß ein durch steinerne Walzen gleichmäßig zu mischender Brei von jener Consistenz sich bildet, wie sie aus den Kufen kommendes Stärkemehl gewöhnlich besitzt. Er wird ausgetrocknet und in Stücke von 8 Centimeter Länge und 5 Centimeter Breite und Höhe geschnitten, welche erst an der Luft, dann bei 40° getrocknet, später gedarrt und schließlich in rotirenden Cylindern geröstet werden, die nicht ganz damit angefüllt sein dürfen. — Ein vorzügliches Dextrin soll nach einem Verfahren erhalten werden, welches sich Pochin und Woolley in Manchester 1858 patentiren ließen. Darnach wird in einem geeigneten Ofen vollständig ausgetrocknetes, aber nicht geröstetes Weizenmehl oder Stärkemehl mit $^1/_4$ bis $^1/_8$ Gewichtstheil Buttermilch oder saurer Milch gemischt, das Gemisch durch ein 40 Maschen auf 1 Quadratzoll enthaltendes Drahtsieb gesiebt und nach dem Austrocknen in gelinder Wärme so lange geröstet, bis es gelblich oder bräunlich erscheint. Bei Verwendung der größeren Menge Buttermilch wird gelbliches, der kleineren braunes Dextrin gewonnen. Weizen- oder Maisstärkemehl, Sago und andere harte stärkemehlartige Substanzen müssen vor dem Mischen mit Buttermilch erst gepulvert werden.

Das durch Rösten aus Stärkemehl erhaltene Dextrin heißt im Handel Leiocom oder Leiogomme.

2) Durch Einwirken von Säuren auf Stärkemehl. In der Regel ist das hierdurch gewonnene Dextrin weniger als Leiocom gefärbt. Beim Behandeln des Stärkemehls mit der erfahrungsmäßig nöthigen Menge Säure ist besonders darauf zu achten, daß der Proceß gleich unterbrochen wird, sobald das letzte Stärkemehl in Dextrin verwandelt ist und in Folge dessen die Lösung sich mit Jod nicht mehr blau färbt; denn sonst wird leicht ein Theil des zuerst gebildeten Dextrins in Traubenzucker verwandelt. Vorzüglich wird Kartoffelstärkemehl oder Getreidemehl mit Salzsäure oder Salpetersäure behandelt; letztere muß aber durchaus frei von Chlor sein; denn dieses geht sonst mit in das Dextrin über und bleicht die mit solchem Dextrin bereiteten, für Papier und Zeugdruck verwendet werdenden Farben. Schwefelsäure wird seltener, höchstens zur Gewinnung eines flüssigen Dextrins benutzt, da das damit dargestellte feste Dextrin meistens gefärbt erscheint und leicht feucht wird.

Nach von Payen gemachten Angaben befeuchten Gebr. Houzé in Paris 1000 Th. Kartoffelstärkemehl mit einem Gemisch von 2 Th. concentrirter Salpetersäure und 300 Th. Wasser, trocknen es in einer gewöhnlichen Trockenstube aus, bringen darnach das zu Pulver zerriebene Stärkemehl in 3 bis 4 Centimeter dicken Schichten auf messingene Schubladen und erhitzen diese 1 bis $1^1/_2$ Stunden hindurch in durch Luft geheizten Räumen bei einer allmälig auf 110 bis 120° gesteigerten Temperatur.

Aehnlich ist das Verfahren, welches Pinel im Jahre 1845 für England patentirt wurde. In ein Gemisch von 5 Pfd. Salpetersäure, 1 Pfd. Salzsäure und 1000 Pfd. Wasser wird so viel Mehl oder Stärkemehl eingetragen, daß nach sorgfältiger Mischung daraus ein dicker Teig entsteht. Nach etwa 2-stündigem Stehen wird dieser in mit durchlöcherten Böden versehene Gefäße ge-

bracht, damit das saure Wasser möglichst abfließen kann, und der zurückbleibende Teig in Stücke zerschnitten. Diese werden getrocknet, dann gepulvert, das Pulver aber wird auf Blechen ausgebreitet und diese in einem Ofen den ersten Tag hindurch auf 40°, den zweiten auf 70° und den dritten auf 90° erhitzt. Wird das dadurch schon theilweis in Dextrin umgewandelte Stärkemehl nochmal zerrieben, gesiebt und dann einer Temperatur von 150 bis 160° ausgesetzt, so ist es vollständig in Dextrin verwandelt.

Damit das so gewonnene Dextrinpulver auch Form und Ansehen des arabischen Gummis erhalte, wird es mit 0,25 Proc. salpetersäurehaltigem Wasser zu einem dicken Teig angerührt, dieser in $^3/_4$ Zoll dicken Schichten auf kupfernen Blechen ausgebreitet, bei 110 bis 150° ausgetrocknet und schließlich nach dem Abkühlen in Stückchen zerbrochen.

St. Etienne stellt Dextrin mit Salzsäure dar. Das mit wenig Säure befeuchtete Stärkemehl wird jedoch gleich in höherer Temperatur ausgetrocknet, dann durch Drahtsiebe gesiebt und der Einwirkung eines Wasserdampfstrahles ausgesetzt. Dabei wird es feucht, ballt zusammen und erscheint nach dem Austrocknen durchsichtig. Es hat dieses Verfahren den Uebelstand, daß es eine große Geschicklichkeit des Arbeiters voraussetzt und davon abhängig ist; aber es gewährt den Vortheil, ein Präparat zu liefern, das nicht so leicht zerbröckelt wie nach anderen Methoden bereitetes Dextrin.

Ch. O'Neill erhielt 1859 für England ein Patent für die Bereitung des Dextrins aus Stärkemehl oder Mehl mittelst Salzsäuregases. Er läßt 140 Kilogr. Stärkemehl in einen eisernen Cylinder bringen, der davon nur zu $^1/_3$ gefüllt wird und mit einem Mantel umgeben über einer Feuerung liegt. Der Mantelraum ist mit Wasser gefüllt, mit Manometer, Wasserstandszeiger und Speiserohr versehen. Durch den Cylinder geht eine mit Flügeln versehene Welle, bei deren Drehung das Stärkemehl im Cylinder umgerührt wird, und an einer seiner Endplatten ist ein Thermometer angebracht, um die zur Zeit im Innern des Cylinders herrschende Temperatur bestimmen und darnach regeln zu können.

Nachdem der Cylinder geschlossen und unter langsamem Drehen der Welle in seinem Innern die Temperatur auf 116 bis 150° gestiegen ist, ferner aus einem oberhalb des Cylinders angebrachten Rohr keine Dämpfe mehr entweichen, läßt O'Neill durch beide Endplatten des Cylinders in diesen Salzsäuregas einströmen, das aus einem Gemenge von 6 Maßunzen Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 2 Unzen Wasser beim Erhitzen in zwei Retorten sich in nicht kürzerer Zeit als 15 Minuten entwickelt. Die Retortenhälse dürfen hierbei nicht luftdicht in den Endplatten des Cylinders schließen, damit auch Luft in den Cylinder treten kann. Gleichmäßig wird so das fortwährend im Cylinder umgerührte erhitzte Stärkemehl mit Luft und Salzsäuregas in Berührung gebracht und in Dextrin verwandelt. Es wird um so brauner sein, je stärker das Stärkemehl erhitzt war; es reagirt gewöhnlich schwach sauer, was jedoch bei seiner Verwendung ohne Nachtheil ist; ob es auch eisenhaltig ist, ist aus der Patentbeschreibung nicht zu ersehen, aber wahrscheinlich.

In einigen Fabriken wird anstatt des Stärkemehls oder Mehls direct Getreide verwendet. Rehe empfahl 1846, 50 Kilogr. ungemahlenen Roggen mit einem Gemenge von 1,6 Kilogr. Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) und 125 Kilogr. Wasser $2^1/_2$ bis 3 Stunden hindurch unter öfterem Umrühren auf 55° zu erwärmen, darauf die saure Flüssigkeit vom aufgequollenen Roggen abzugießen, diesen mit Wasser zu waschen, ihn dann 3 Tage lang mit $^2/_3$ Proc. Kali gelöst enthaltendem Wasser unter öfterem Umrühren hinzustellen, wieder mit Wasser zu waschen und schließlich unter Wasser zu mahlen. Die nicht veränderten Hülsen des Korns, ebenso unverändert gebliebenes Stärkemehl setzen sich zu Boden; die darüber stehende klare Lösung aber hinterläßt beim Verdampfen festes Dextrin, oder liefert bei mäßigem Concentriren flüssiges Dextrin, das dann gewöhnlich einen kleinen Zusatz von Oxalsäure erhält, um seine Gährung beim Aufbewahren zu verhindern.

Nach einem 1858 T. A. Hoffmann in Beardstown patentirten Verfahren wird 1 Volumtheil Getreide in einem dampfdicht zu schließenden Maischbottich nach und nach mit $1^1/_2$ Volumtheilen Wasser übergossen, die vorher mit 1 bis 2 Proc. des Korngewichts concentrirter Schwefelsäure gemischt waren. Das Gemenge wird 2 bis 3 Stunden hindurch unter Umrühren durch Hochdruckdampf auf einer Temperatur von 107 bis 149° erhalten, die darauf aus dem Bottich abzulassende saure Dextrinlösung mit Kreide neutralisirt und nach Trennung vom Bodensatz und vollkommenem Klären verdunstet.

3) Durch Einwirken von Diastase auf Stärkemehl. Wiederum wird vorzüglich Kartoffelstärkemehl verwendet, aber nie reine Diastase, sondern die sie enthaltende gekeimte Gerste, Malz, oder ein wäßriger Malzauszug. Es müssen diese Substanzen bei der für die Dextrinbildung am geeignetsten Temperatur, etwa bei 60 bis 75° auf einander wirken, da sich die Wirksamkeit der Diastase bei niedrigerer Temperatur nur langsam, bei höherer gar nicht mehr äußert; es muß ferner die Wirkung der Diastase sogleich durch Aufkochen der Mischung unterbrochen werden, wenn die Umwandlung des letzten Stärkemehls in Dextrin erfolgt ist, weil sonst zu viel vom gebildeten Dextrin in Traubenzucker verwandelt wird.

Payen und Persoz erwärmten 6 bis 10 Th. geschrotenes Malz mit 400 Th. Wasser von 25 bis 30° langsam auf 60°, setzten 100 Th. Stärkemehl hinzu und erhielten das Gemenge unter Umrühren etwa $^1/_2$ Stunde lang, oder so lange auf 65 bis 75°, bis es klar und dünnflüssig geworden war. Sie steigerten dann die Temperatur schnell auf 95 bis 100°, filtrirten die erkaltete Flüssigkeit, verdampften sie unter Abschöpfen des sich bildenden Schaumes bei 110° zum Syrup und trockneten diesen in dünnen Schichten in einer Trockenstube aus.

Etwas verändert wird dieses Verfahren von Thomas in London angewendet. In einem kupfernen Kessel mit doppeltem Boden, welcher eine Heizung mit Wasserdampf gestattet und etwa 2000 Liter Wasser fassen kann, werden 300 Kilogr. Stärkemehl mit 1200 Kilogr. Wasser auf 60° erwärmt, bis sich Kleister gebildet hat. Dieser wird mit 2 Proc. seines Gewichts weißem Malz und

dem Schleim vermischt, der durch Einweichen von 1 Proc. Leinsamen in kaltem Wasser gewonnen war. Letzterer ist für das sich bildende Dextrin ein Bindemittel, das nicht durch Flechtenschleim ersetzt werden kann, da dieser sich den Kesselwänden ansetzt, das Kochen der Flüssigkeit verhindert, auch nicht wie jener dem Dextrin die nöthige Zähigkeit ertheilt und sein Zerbröckeln verhindert.

Man erhält die Mischung erst auf 50 bis 60°, bis sie ganz dünnflüssig geworden ist, dann unter Umrühren ziemlich genau auf 75°, bis sie sich mit Jodlösung nicht mehr blau, sondern violett bis weinroth färbt, und erhitzt sie darauf zum Sieden. Nach etwa 1 ¼ Stunden ist die Umwandlung des Stärkemehls in Dextrin erreicht.

Nachdem die Dextrinlösung nach 16- bis 18-stündigem Stehen geklärt und auf jeden Hectoliter mit etwa 10 Grm. Alaun vermischt ist, um ihre beim Stehen meistens begonnene Gährung zu hemmen, wird sie langsam zum Sieden erhitzt und unter Abschäumen bis zum spec. Gew. 1,32 eingedampft.

Soll das Dextrin als Lösung verkauft werden, so wird sie nur bis zum spec. Gew. 1,26 eingedampft, dann in mit Terpentinöl inwendig eingeriebene Fässer gebracht und hier noch mit etwas Terpentinöl übergossen, um ihre Gährung zu verhindern.

Soll das Dextrin aber fest werden, so wird die siedende Lösung in flache Kästen aus Eisenblech vertheilt, und in diesen bei 40 bis 50° eingetrocknet. Vortheilhaft ist es, das halbtrockne Dextrin in kleine längliche Stückchen zu schneiden, diese auf einem polirten Tisch mit hölzernen Walzen in Dextrinpulver zu rollen und die hierbei entstehenden Klümpchen endlich in der Trockenstube auszutrocknen.

Reines Dextrin. Nach einer oder der anderen dieser Methoden dargestelltes Dextrin ist für industrielle Zwecke brauchbar und hinreichend rein. Es thut seiner Verwendung keinen Eintrag, daß es durch Rösten des Stärkemehls dargestellt vielleicht noch etwas Stärkemehl, oder Spuren verbrannter Theilchen enthält, daß ihm mit Säuren oder Diastase bereitet zuweilen noch Stärkemehl, und immer auch Traubenzucker beigemengt ist. Um aber reines Dextrin darzustellen, wird seine wäßrige Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, nach dem Filtriren concentrirt und mit absolutem Weingeist gemischt. Während beigemengter Traubenzucker gelöst bleibt, fällt das in absolutem Weingeist unlösliche Dextrin nieder; und wird dieses wiederholt in gleicher Weise in Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt, so wird es schließlich rein.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Dextrins. Im Handel erscheint Dextrin entweder als weißes, blaßgelbes, glänzendes, beim Reiben zwischen den Fingern nicht knirschendes Pulver, oder in blaßgelben Stücken oder Stangen von verschiedener Größe, auch in unregelmäßig zerbrochenen, glänzenden, dem arabischen Gummi ähnlichen Stücken, oder als dicker blaß- bis dunkelgelber Syrup. Früher wurde nur Dextrinpulver in den Handel gebracht. Um aber eine ausgedehntere Verwendung desselben für Zwecke zu veranlassen, für welche bis dahin stets Gummi gebraucht war, gab man ihm später auch das Ansehen des letzteren und beseitigte damit um so leichter die Vorurtheile, die anfangs seine Verwendung anstatt des Gummis hemmten. Dextrin in Stücken wird in der Regel dem Dextrinpulver vorgezogen, weil es mit Wasser übergossen nicht wie dieses zusammenballt, sich daher leichter als dieses löst. Viel Dextrin wird als Lösung in den Handel gebracht.

Reines Dextrin ist geruch- und geschmacklos; doch riecht das Handelsproduct gewöhnlich schwach und eigenthümlich. Spec. Gew. nach Payen = 1,52.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ ausgedrückt.

Beim Erhitzen färbt es sich allmälig gelb bis braun, beginnt bei 225° zu schmelzen, bläht sich schließlich auf und verbrennt bei 235° vollständig.

Concentrirte Säuren zersetzen Dextrin in verschiedener Weise: Kochende Salpetersäure verwandelt es in Kleesäure. Wird seine Lösung in 5 Th. rauchender Salpetersäure mit fast gleichem Maß Vitriolöl gemischt, so scheidet sich Binitrodextrin als zäher Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung die Formel $C_{12}H_8(NO_4)_2O_{10}$ ausdrückt. Vitriolöl verkohlt Dextrin. Bei 50-stündigem Erhitzen auf 100° mit concentrirter Essigsäure, ebenso bei 50- bis 60-stündigem Erhitzen auf 120° mit Buttersäure geht es Verbindungen ein, welche den unter gleichen Umständen mit Traubenzucker gebildeten ähnlich oder mit diesen identisch sind.

Verdünnte Säuren verwandeln Dextrin größtentheils in der Siedhitze in Traubenzucker; so unter anderen verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure. Doch soll nach Dubrunfaut dabei anfangs sogenannter Malzzucker (Maltose), dann erst Traubenzucker entstehen, und nach Béchamp ein Theil des Dextrins sogar der Einwirkung der Schwefelsäure widerstehen, der entstehende Traubenzucker stets eine nicht gährungsfähige Substanz beigemengt enthalten, die aus zwei hygroskopischen Körpern von verhältnißmäßig kleinem Ablenkungsvermögen für die Ebene des polarisirten Lichtstrahls zu bestehen scheint.

Dextrin löst sich in jeder Menge Wasser. Die klare, klebrige, schleimige, neutrale Lösung lenkt die Ebene eines polarisirten Lichtstrahls nach rechts ab, woraus sich das Ablenkungsvermögen des Dextrins für die Uebergangsfarbe $[\alpha]j = 176°$ berechnet (s. Saccharometrie). Dieses Ablenkungsvermögen bleibt beim Aufbewahren der Lösung unverändert, wird aber bei ihrem Erwärmen verringert.

Bei der Einwirkung von Diastase oder von Malz auf bis 75° erwärmte Dextrinlösung wird das gelöste Dextrin größtentheils in Traubenzucker verwandelt; nur erfolgt die Umwandlung langsamer wie durch verdünnte Säuren, da der anfangs entstandene Traubenzucker die Einwirkung der Diastase auf Dextrin hindert; wird aber der gebildete Traubenzucker dadurch zeitweise fortgeschafft, daß er mit Bierhefe in Gährung versetzt wird, so erfolgt auch die Traubenzuckerbildung rascher. (Vergl. oben Musculus' Angaben.) — Bierhefe versetzt Dextrinlösung nicht in Gährung; Kalbsmagen (Laab) bildet darin bei 40° Erwärmung Milchsäure oder eine Modi-

fication derselben. Wäßrige Jodlösung färbt Dextrinlösung meistens weinroth, röthlich-violett bis purpurroth; je nach der Darstellung des Dextrins soll seine Lösung aber auch zuweilen nicht gefärbt werden, eine Färbung nach Payen nur durch einen Stärkemehlgehalt des Dextrins bedingt sein. Zum Unterschiede von Traubenzuckerlösung reducirt Dextrinlösung aus einer alkalischen Kupferlösung (Fehling'scher Lösung) selbst beim Sieden kein Kupferoxydul, entfärbt auch eine alkalisch gemachte Kaliumeisencyanidlösung nicht.

Viele in Wasser unlösliche Metalloxyde lösen sich, besonders bei Gegenwart von Kali, in Dextrinlösung auf; da die entstehenden Dextrin-Metallverbindungen meistens in Wasser löslich sind, so wird Dextrinlösung durch Metallsalzlösungen selten gefällt. Eine mit Ammoniak vermischte Bleizuckerlösung fällt jedoch daraus Dextrin-Bleioxyd, dessen Zusammensetzung die Formel $C_{12} H_9 PbO_{10}$. PbO ausdrückt, und wird ammoniakalische Bleizuckerlösung zu überschüssiger warmer Dextrinlösung gegossen, so fällt ein der Formel $C_{12} H_9 PbO_{10}$ entsprechend zusammengesetztes Dextrin-Bleioxyd nieder.

In Weingeist und Aether ist Dextrin unlöslich. Nach Anthon's Untersuchungen erweicht es, in Folge von Wasseraufnahme, in Weingeist von 0,88 spec. Gew.; es löst sich in siedendem Weingeist von 0,91 spec. Gew. kaum $^1/_{10}$ Proc., aber bei überschüssigem Dextrin gegen 3 Proc., von denen jedoch beim Erkalten der Lösung 2,1 Proc. wieder ausscheiden; in siedendem Weingeist von 0,95 spec. Gew. löst sich fast $^1/_3$ seines Gewichts, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung etwa zur Hälfte wieder aus. Anthon meint, daß Weingeist von 0,95 spec. Gew. wenigstens mit Malz dargestelltes Dextrin in zwei verschiedene Stoffe zerlege, die nahezu darin in gleicher Menge vorhanden seien und von denen der eine nur in heißem, der andere in heißem und kaltem Weingeist von 0,95 spec. Gew. löslich sei.

Prüfung und Anwendung des Dextrins. — Reines Dextrin muß die angeführten physikalischen Eigenschaften besitzen, ohne Rückstand (Sand u. dgl.) zu hinterlassen verbrennen, in Wasser vollständig löslich sein (Stärkemehl, Pflanzenschleim), und eine nicht sauer reagirende Lösung geben, die mit Jodlösung sich nicht blau färbt, durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt wird (lösliches Stärkemehl), aus heißer alkalischer Kupferlösung kein Kupferoxydul reducirt und alkalische Kaliumeisencyanidlösung beim Sieden nicht entfärbt (Traubenzucker). Für industrielle Zwecke zu verwendendes Dextrin wird zwar diese Prüfung nicht ganz bestehen, allein immerhin darf sie nicht zu große Verunreinigungen des Dextrins ergeben.

Die meiste Verwendung findet Dextrin (Leiocom) zum Verdicken der Beizen für echte Farben im Handdruck, auch zum Verdicken mehrerer Reservagen und Aetzfarben, sowie einiger Tafelfarben auf Wolle, Baumwolle und Seide. In den Kattundruckereien wird für diesen Zweck Leiocom dem arabischen Gummi sogar vorgezogen, denn einmal ist es billiger als dieses, zum andern gerinnt es nicht wie dieses mit den beim Zeugdruck gebräuchlichsten Farben. Gewöhnlich wird in Kattundruckereien Leiocom ohne irgend eine Beimischung verwendet, in einigen Etablissements jedoch ein von Leversidge empfohlenes und diesem für Massachusetts patentirtes künstliches Gummi gebraucht, das in folgender Weise bereitet wird:

40 Th. Sago, 55 Th. Kartoffelstärkemehl und 5 Th. Aetzkalk werden fein gepulvert in offenen Gefäßen einer 102° nicht überschreitenden Temperatur ausgesetzt, bis das Gemisch ganz trocken und schwach gefärbt ist. Das hierauf zu verschließende Gefäß wird 4 Stunden lang auf 162° erhitzt, und die dabei dunkelbraun gewordene Mischung nach dem Erkalten gepulvert.

Für Zeugdruck wird Leiocom häufig aus geringerem, noch einen Theil Kleber enthaltendem Stärkemehl durch Rösten bereitet; da hierbei der Kleber hart wird und sich in eine verbrannte in Wasser unlösliche Masse verwandelt, so ist das damit verunreinigte Leiocom als Verdickungsmittel für viele Zwecke unbrauchbar. Der verbrannte Kleber verstopft leicht die Gravirung der Cylinder beim Walzendruck, oder er macht die gummiartige Druckfarbe so zähe, daß kein scharfer Druck erhalten wird, oder er bleibt beim Handdruck matter Böden an der Form kleben. Benner empfiehlt zur Prüfung des Leiocoms auf verbrannten Kleber, 1 Th. desselben mit 1 Th. Wasser von 60° anzurühren, mit weiteren 5 Th. Wasser von derselben Temperatur die Lösung zu mischen und die Mischung 24 Stunden stehen zu lassen. Der beigemengte verbrannte Kleber blähet sich in Wasser auf, ohne sich zu lösen oder es zu verdicken, und setzt sich zu Boden: je mehr seine Menge beträgt, desto weniger eignet sich das Leiocom zur Verwendung als Verdickungsmittel.

Dextrin findet ferner Verwendung zur Fabrikation von Papier für Pastell- und Gouachemalerei, von bunten Papieren, zum Tapetendruck, zur Filzbereitung, zur Anfertigung von Buchdruckerwalzen und Tupfballen, zur Bereitung von Dinte. Es wird in der Chirurgie beim Verbinden zerbrochener Glieder benutzt; es dient zur Brotbereitung. 33 bis 45 Proc. Dextrin konnten in Brot eingebacken werden, ohne daß es den Consumenten auffiel; das Brot ging dabei gut auf, war sehr leicht und hielt sich lange frisch.

Ohne Zweifel wird die Verwendung des Dextrins in den Gewerben als billiges Ersatzmittel des arabischen Gummis noch zunehmen.

H. Schwanert.

Dinte.

Dinte. Unter dem gemeinschaftlichen Namen Dinte kann man eine Reihe ihrer Natur nach zwar verschiedener, aber im Wesentlichen doch ein und demselben Zweck dienender Körper zusammenfassen. Nämlich die gewöhnliche Schreibdinte in ihren mannigfaltigen Abänderungen, die Druckerschwärze und die verschiedenen zum Druck verwandten Farben und die sogenannte chinesische Dinte oder die Tusche.

Die Dinte zum Schreiben, welche verschiedene Farben hat, ist flüssig und kann entweder, wie die gewöhnliche rothe Dinte, eine klare Lösung irgend eines Farbstoffes sein, oder aus einem fein vertheilten unlöslichen Niederschlage bestehen, wie bei der schwarzen Schreibdinte, der gleichmäßig in einer Flüssigkeit suspendirt ist. Die Druckerfarbe kommt ebenfalls in verschiedenen Farben vor; sie unterscheidet sich aber dadurch von den Schreibdinten, daß das Vehikel des Farbstoffes ein Fett ist und daß sie stets eine teigige Consistenz hat. Die unter dem Namen Tusche bekannte Dinte, die besonders als Wasserfarbe angewandt wird, kommt in festen Kuchen vor.

Bei der Besprechung unseres Gegenstandes wollen wir folgende Reihenfolge zu Grunde legen:

1) Die verschiedenen Arten der Schreibdinten, die entweder schwarz, roth, blau, grün oder violett gefärbt sind; hier werden auch die sogenannten sympathetischen Dinten erwähnt werden. Letztere haben die Eigenschaft, daß sie sowohl in flüssigem wie in trocknem Zustande auf dem Papier farblos erscheinen und erst durch Anwendung von Wärme, Feuchtigkeit oder irgend einem chemischen Agens, welches gewissermaßen als Beize wirkt, sichtbar werden. Die mit der sympathetischen Dinte gemachten Schriftzüge sind dann entweder permanent oder flüchtig; im letzteren Falle kann man die Farbe durch erneuerte Anwendung der geeigneten Mittel wieder zum Vorschein bringen.

Außer obigen Arten mögen noch die lithographischen Dinten, von denen einige mit der Feder gebraucht werden und demgemäß unter die erste Classe gerechnet werden müssen, hier einen Platz finden.

2) Die Druckerfarben. Diese werden nach allen ihren zahlreichen Verschiedenheiten in Bezug auf Farbe und Consistenz, je nach dem Zwecke, zu welchem sie dienen, zum Buchdruck, zur Lithographie und zum Kupferstichdrucke, besprochen werden.

Die Schreibdinten. Es giebt wohl wenige chemische Präparate, vielleicht nicht eines, dessen Nutzen im civilisirten Leben so groß und dessen Gebrauch so allgemein geworden, als dies bei der gewöhnlichen Schreibdinte der Fall ist. Jedoch über ihre chemische Zusammensetzung haben wir noch wenig Kenntnisse, da das Studium der in der Dinte vorhandenen Substanzen zu den schwierigsten Gegenständen der organischen Chemie gehört. Wenn Einzelne auch versucht haben, Dintencompositionen nach wissenschaftlichen Principien zu verfertigen, so bieten diese doch nur geringe Anhaltspunkte; einestheils aus dem eben erwähnten Grunde, anderentheils aber auch, weil die Zusammensetzung der einzelnen Ingredienzien zu abweichend ist. Man muß sich daher mehr oder weniger an empirische Versuche halten und die durch praktische Erfahrung gesammelten Resultate benutzen. Könnte man die Dintenrecepte nach einer chemischen Formel berechnen, so würde man ein stets gleich ausfallendes Präparat erhalten; daß dieses aber nicht der Fall ist, ergiebt sich wohl am besten aus den verschiedenen Angaben über die beste Bereitungsart der Dinte.

Außer Lewis, welcher gegen das Ende des letzten Jahrhunderts seine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand lenkte, scheint kein älterer Schriftsteller sich näher mit der richtigen Zusammensetzung der Dinte oder mit Verbesserungen zur Anfertigung derselben beschäftigt zu haben. Alles, was sich hierüber in früheren Werken vorfindet, besteht einzig und allein in Recepten zu verschiedenen Arten von Dinten, die, ohne irgend welche Rücksicht auf chemische Gesetze bereitet, mehr oder weniger mangelhaft waren, so daß man also mit Wahrheit behaupten kann, daß bis zur Zeit Lewis' die Bereitung der Flüssigkeiten zum Schreiben gänzlich dem Zufalle oder empirischen Vorschriften überlassen war.

Es ist freilich richtig, daß einige gute Dintenarten wirklich durch den Zufall entdeckt worden sind; allein Diejenigen, welche sie erdacht hatten, hielten ihre Composition geheim, so daß das Publicum entweder genöthigt war, jene Dintenarten von den Erfindern zu erstehen, oder sich derjenigen zu bedienen, die an Qualität jenen nachstanden und mehr oder weniger leicht verderblich waren.

Gewöhnliche schwarze Dinte zum Schreiben wird gegenwärtig von Galläpfeln, Eisenvitriol und arabischem Gummi verfertigt. Außer diesen finden auch noch andere Substanzen Anwendung, doch sind nur die eben genannten erforderlich und zugleich die besten Materialien.

Die Dinte der Alten glich, wenigstens nach der Meinung der meisten Schriftsteller, den heutigen Tuscharten. Plinius und Vitruvius beschreiben sie als eine Mischung von Ruß oder Lampenschwarz mit Leim oder Gummi. Dioscorides erwähnt sogar die Verhältnißtheile von dreien des ersteren zu einem der letzteren. Dieser Mischung wurde dann noch, wie einige Schriftsteller berichten, die aus dem Dintenfische gewonnene Tinctur hinzugefügt. Es scheint indessen, daß außer diesen Substanzen auch schon von den Alten Metallsalze zur Anfertigung der Dinte benutzt seien; denn bei vielen griechischen und römischen Manuscripten, die im Mittelalter durch Radirung entstellt waren, hat man so viel vitriolhaltigen Stoff gefunden, daß man sie durch Anwendung chemischer Mittel wieder leserlich gemacht hat.

Außer diesen wenigen Nachrichten ist uns nichts über die Bereitung der Dinte aus früheren Zeiten überliefert.

Lewis fand, daß gleiche Gewichtstheile Galläpfel und Eisenvitriol eine Dinte gaben, die, obgleich beim

Gebrauch von guter Farbe, gleichwohl später gelblichbraun wurde und daß bei größeren Quantitäten Vitriol die Dinte immer weniger dauerhaft blieb, während diejenige, in welcher die Galläpfel vorherrschend waren, stets die meiste Dauerhaftigkeit zeigte. Die Verhältnißtheile, welche er für die besten hielt, waren folgende:

Pulverisirter Eisenvitriol	1 Unze,
Campescheholzspäne	1 „
Zerstoßene Galläpfel	3 „
Arabisches Gummi	1 „
Weißer Wein oder Essig	1 Quart.

Er machte die Erfahrung, daß, obgleich das Wasser den gewöhnlichen Zwecken entspricht, weißer Wein ein dunkler gefärbtes Product gab und die mit Essig hergestellte Dinte noch schwärzer war. Alkohol war der Farbe nachtheilig, da er eine Abscheidung des gefärbten Niederschlags bewirkte. Eine Abkochung von Campescheholz, statt des Wassers angewandt, verlieh der Dinte ein reicheres und tieferes Schwarz. Er verlangt, daß man die Materialien in ein Glas, ein irdenes oder sonst in ein nichtmetallisches Gefäß schütte und die Mischung täglich 4 bis 5 Mal umrühre. In 10 oder 12 Tagen wird sie zum Gebrauche fertig sein. Setzt man die Substanzen einer gelinden Erwärmung aus, so wird das Resultat in weit kürzerer Zeit erreicht; bei längerer Digestion mit den Substanzen gewinnt die Qualität der Dinte sehr. Nach dem Abgusse wird man sie mit um so größerer Gewißheit gut erhalten, wenn man einige zerbrochene — nicht aber zerstoßene — Galläpfel und zwei oder drei Stückchen Eisen hineinthut.

Lewis gab destillirtem oder Regenwasser den Vorzug, doch entspricht Brunnenwasser, welches Kalksalze enthält, dem Zwecke noch besser.

Ribaucourt, welcher der Dintebereitung große Aufmerksamkeit schenkte und einen langen Aufsatz hierüber in den Annales de Chimie im Jahre 1798 veröffentlichte, bemerkt Folgendes:

Keiner der Bestandtheile der Dinte sollte vorherrschend sein. Bei einem Mangel an Galläpfeln wird ein Theil des Eisenvitriols nicht zersetzt werden; wenn im Gegentheil die Galläpfel vorwiegend sind, so wird die Gesammtmenge des Eisenvitriols sich mit den Bestandtheilen der Galläpfel verbinden, die Flüssigkeit enthält dann aber einen Ueberschuß an löslichen, den Galläpfeln entzogenen Substanzen, die leicht schimmeln oder sich nach dem Gebrauche der Dinte verändern und die Leserlichkeit der Schrift viel vollständiger zerstören, als wenn eine etwas zu große Menge Eisenvitriol angewandt wäre. Er hält es auch für zweifelhaft, daß die Bestandtheile der Galläpfel durch bloße Maceration ausgezogen werden, und fügt hinzu, daß die auf diese Weise bereitete Dinte stets blaß aus der Feder fließe und nie eine so tiefschwarze Farbe gäbe als diejenige, bei deren Bereitung die Galläpfel längere Zeit gekocht wurden. Ribaucourt giebt folgendes Recept zu einer guten Schreibdinte.

Man koche 8 Unzen grobpulverisirter Aleppo-Galläpfel und 4 Unzen dünner Späne von Campescheholz in 12 Pfund Wasser eine Stunde lang, bis die Flüssigkeit auf die Hälfte verdampft ist; gieße die Abkochung durch ein Haarsieb oder ein leinenes Tuch und setze sodann 4 Unzen Eisenvitriol, 3 Unzen arabisches Gummi, 1 Unze Kupfervitriol und 1 Unze Kandiszucker hinzu. Man rühre die Mischung so lange, bis Alles aufgelöst ist, und lasse sie dann 24 Stunden ruhig stehen. Hierauf gieße man die Dinte ab und bewahre sie in wohlverschlossenen irdenen oder gläsernen Gefäßen auf.

Bei der Bereitung einer guten Schreibdinte, bemerkt Brande, liegt die Hauptsache in dem richtigen Verhältnisse des Eisenvitriols zu den Galläpfeln. Ist ersterer vorwiegend, so wird die Dinte allmälig, wenn sie auch anfangs schwarz erscheint, braun und gelb. Man sollte daher, nachdem die Bestandtheile vermischt sind, einige Zeit verstreichen lassen, bevor man von der Dinte Gebrauch macht, damit man sie von Zeit zu Zeit prüfen und die Verbindung vollkommen reguliren könne. Das Gummi wird aus dem Grunde hinzugethan, um dem Liquidum eine gewisse Zähflüssigkeit zu ertheilen, damit die Dinte einerseits nicht zu rasch aus der Feder fließe, andererseits aber auch, damit der gefärbte Niederschlag in der Flüssigkeit vertheilt bleibe und sich nicht am Boden ablagere.

Ist das Papier aus weniger guten Lumpen verfertigt, durch ein Uebermaß von Chlor gebleicht, so wird die darauf gebrachte Dinte, so gut sie auch sein mag, sich mit der Zeit entfärben. Nach Brande giebt folgende Vorschrift eine vorzügliche Dinte:

Man koche 6 Unzen feingestoßene Aleppo-Galläpfel in 3 Quart Wasser, thue dann 4 Unzen reinen und gut krystallisirten Eisenvitriol und 4 Unzen arabisches Gummi hinzu. Das Ganze bewahre man in einem hölzernen oder gläsernen Gefäße auf und schüttele es gelegentlich. Nach zwei Monaten seihe man die Dinte durch und gieße sie in Glasflaschen.

Ure schreibt vor, daß man 12 Pfund zerstoßener Galläpfel in ein kupfernes Gefäß von cylindrischer Form thue, dessen Tiefe seinem Durchmesser gleich sei, und die Masse drei Stunden hindurch mit 90 Pfund Wasser koche, wobei man zugleich Sorge tragen müsse, das durch die Verdunstung entweichende Wasser zu ersetzen. Hierauf gieße man die Abkochung in einen Kübel und colire die Flüssigkeit nach einiger Zeit durch ein leinenes Tuch. Einige empfehlen den Zusatz von etwas Ochsenblut oder Eiweiß, um einen Theil des Gerbstoffs zu entfernen; aber diese Absonderung schwächt nur das Product, und wird nur selten angewandt werden. Hierauf löse man 5 Pfund Senegalgummi in einer kleinen Quantität heißen Wassers auf, und der so entstandene Schleim werde, nachdem er filtrirt ist, zu der klaren Abkochung hinzugethan. Endlich löse man 5 Pfund Eisenvitriol in einer möglichst kleinen Quantität Wasser auf und schütte die Lösung hinzu. Die Farbe nimmt allmälig an Schwärze zu in Folge der Oxydation des Eisens, wenn man die Dinte dem Einflusse der Luft aussetzt. Ist eine mittelmäßig tiefe Färbung erreicht, so ziehe man sie auf Flaschen und verkorke letztere gut.

Nach einer anderen Vorschrift dienen folgende Gewichtsmengen der Ingredienzien:

Gestoßene Galläpfel	2 Pfund,
Eisenvitriol	5 „
Arabisches Gummi	4 „
Wasser	120 „
Kreosot	2 Drachmen.

Man koche die Galläpfel in drei Viertheilen des Wassers eine Stunde lang und colire die Flüssigkeit. Löse das Gummi in seinem doppelten Gewicht heißen Wassers und vermische beide Flüssigkeiten. Löse den Eisenvitriol in dem noch übriggebliebenen Wasser auf, füge auch diese Flüssigkeiten hinzu und gebe endlich das Kreosot hinzu. Es ist klar, daß in diesem Recepte die Quantität der Galläpfel bei Weitem zu gering ist; sonst müßte die Menge Eisenvitriol bedeutend reducirt werden. Das Kreosot wird als Präservativ gegen das Schimmeln angewandt, welchem Zwecke es sehr gut entspricht.

Booth giebt folgendes Recept: Um möglichst gute Dinte zu erzielen, nehme man 12 Pfund Aleppo-Galläpfel, 4 Pfund Eisenvitriol, 3½ Pfund Gummi und 180 Pfund Wasser. Oder: 40 Pfund Aleppo-Galläpfel, 9 Pfund Eisenvitriol, 10 Pfund Gummi und 450 Pfund Wasser. In beiden Fällen wird für erforderlich gehalten, die zerstoßenen Galläpfel durch drei auf einander folgende Kochungen auszuziehen, indem man jedesmal eine geringere Quantität Wasser nimmt und dabei das durch Verdunstung entweichende Wasser ersetzt. Der Vitriol und das Gummi werden in aufgelöstem Zustande der durchgeseiheten Galläpfel-Abkochung hinzugefügt; das Ganze läßt man hierauf mehrere Wochen in Ruhe, worauf man die Flüssigkeit von dem Bodensatze abgießt. Man thue einige Gewürznelken oder auch einige Tropfen Kreosot hinzu, um jede Schimmelbildung zu verhindern.

Reid gab in den Philosophical Transactions von 1827 unter manchen anderen schätzbaren Bemerkungen, die nach einander in diesem Artikel berücksichtigt werden sollen, nachstehende Verhältnißtheile:

Zerstoßene Galläpfel....	1 Pfund,
Eisenvitriol	3 Unzen 64 Gran,
Gummi	3 „ 64 „
Wasser	3 Quart.

Die Galläpfel müssen mit 1½ Quart Wasser so lange gekocht werden, bis nur noch 1 Quart der Abkochung übrig bleibt; hierauf gießt man die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, übergießt diesen mit dem Rest des Wassers und erhält ihn damit so lange im Kochen, bis nur noch 1 Quart übrig bleibt. Beide Flüssigkeiten werden gemischt und die anderen Bestandtheile in ihnen aufgelöst; das Ganze läßt man sodann 24 Stunden in Ruhe, worauf man die Flüssigkeit abgießt.

Nach einer anderen Methode macht Reid die Galläpfel-Abkochung in der oben angegebenen Weise und setzt sie während 10 Tagen der Luft aus, wobei er sie täglich dreimal umrührt. Hierdurch wird ein großer Theil des Gerbstoffs in Gallussäure verwandelt. Zu jedem Quart der Abkochung thue man 1½ Quart Wasser, 9 Unzen Eisenvitriol und dieselbe Quantität Gummi. Der sich bildende Niederschlag kann nach 3 Tagen, wenn die Dinte zum Gebrauch fertig ist, entfernt werden.

Oder ein Pfund Galläpfel wird, wie zuerst angegeben wurde, ausgezogen und der im Decoct vorhandene Gerbstoff durch längere Einwirkung der Luft in Gallussäure verwandelt, wie in dem letzten Beispiele. Hierauf wird die Flüssigkeit mit einer gesättigten Lösung von Campescheholz gemischt, die man frisch durch Abkochung von 1½ Pfund Spänen in 5 Quart Wasser, bis die Quantität auf 3½ Quart reducirt worden ist, dargestellt hat; 18 Unzen Eisenvitriol und eben so viel Gummi werden in dem Absud aufgelöst; das Ganze läßt man zwei oder drei Tage stehen und gießt die Dinte dann von dem Bodensatze.

Man hat früher versucht, Dinte durch Digestion von Eisenfeilspänen in einem Aufgusse von Galläpfeln zu gewinnen; obgleich aber die gewonnene Flüssigkeit die verlangte Farbe zeigte, so entbehrte doch die damit erzeugte Schrift jeder Haltbarkeit und wurde leicht von dem Papiere abgewaschen.

Nach Karmarsch erhält man eine gute Dinte, wenn man 18 Loth beste Galläpfel, 7 Loth arabisches Gummi und 7 Loth Eisenvitriol, Alles in gröblichem Pulver, mit 3 Pfund Wasser übergießt und täglich wenigstens einmal umrührt. Nach 8 Tagen ist die Dinte zum Gebrauch fertig; man zieht dann für den augenblicklichen Bedarf davon ab, fügt 1 Pfund frisches Wasser hinzu und läßt die übrige Flüssigkeit bis zum Gebrauch auf dem Bodensatze stehen.

Die sogenannte japanische Dinte wird wie jede andere Dinte bereitet, doch ist der Eisenvitriol durch Rösten oxydirt. Die Dinte ist beim Schreiben ungemein schwarz, aber die Farbe behält nicht ihre Tiefe und ihren Glanz. Außer diesen Nachtheilen verschmiert sie die Feder, und ist in Allem genommen durchaus nicht empfehlenswerth.

Ehe wir die Bereitungsweisen von Dinten anführen, zu denen andere Substanzen wie die gewöhnlichen verwandt werden, wollen wir einen kurzen Auszug aus einer Abhandlung von Bostock, welche er im Jahre 1830 der Society of Arts überreichte, anführen, da sie außer seinen eigenen Versuchen alle die Erklärungen enthält, welche man vom wissenschaftlichen Standpunkte über diesen Gegenstand geben kann. Bostock sagt:

Beim Vermischen des Galläpfelauszugs mit dem Eisenvitriol kann man annehmen, daß das Eisenoxydul sich wenigstens mit vier verschiedenen Substanzen verbindet, welche die Masse des löslichen Theils der Galläpfel ausmachen, nämlich mit Gallus- und Gerbsäuren (oder Tannin), Schleim und Extractivstoffen. Zwei von diesen, die Gallussäure und der Gerbstoff, sind vorzüglich zur Bereitung der Dinte nothwendig, die nach der Ansicht der meisten Chemiker ein gerbsaures und gallussaures Eisen ist.

Auch ist erwiesen, daß das Eisenoxyd allein die Eigenschaft besitze, die Masse zu bilden, welche die schwarze Dinte ausmacht, und daß die Verbindungen des Eisenoxyds mit obigen Stoffen nur mechanisch in der Flüssigkeit suspendirt, nicht aber darin gelöst sind. Die in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhandenen Oxydulsalze müssen daher erst durch allmälige Sauerstoffabsorption in Eisenoxydsalze verwandelt werden — daher das Nachdunkeln der Dinte.

Die Dinte, wie sie gewöhnlich bereitet wird, ist geneigt, gewisse Veränderungen zu erleiden, welche bedeutend ihren Werth beeinträchtigen; von diesen Veränderungen sind die drei folgenden die wichtigsten: ihre Geneigtheit zum Schimmeln; der Hang des schwarzen Stoffes, sich von der Flüssigkeit abzusondern; und ihre Farbe-

veränderung, indem das Schwarz zuerst braun wird und zuletzt beinahe gänzlich verschwindet.

Außer diesen Umständen kommen noch einige andere von geringerer Wichtigkeit bei der Bereitung der Dinte in Betracht. Ihre Consistenz sollte so beschaffen sein, daß sie leicht aus der Feder fließt, ohne jedoch so flüssig zu sein, daß sie das Papier durchdringe, oder so klebend, daß sie die Feder verstopfe oder langes Trocknen erfordere. Die Farbe darf gleichfalls nicht außer Acht gelassen werden; eine sich dem Blauen nähernde schwarze Dinte verdient den Vorzug vor der braunen; und ein gewisser Grad von Glanz oder Schein, wenn er mit der gehörigen Dünnflüssigkeit verträglich ist, läßt die Buchstaben leserlicher und schöner erscheinen.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Dinte bemerkt **Bostock**, daß, obgleich sie bei den gewöhnlichen Zubereitungsarten eine Verbindung des Eisenoxyds mit Gerbstoff und Gallussäure, Schleim und Extractivstoff sei, so seien doch die beiden letzten derselben, weit entfernt, wesentlich zu sein, die Hauptursache der Schwierigkeit bei der Bereitung einer vollkommenen und dauerhaften Dinte. Er beleuchtet diesen Punkt durch eine Reihe von Versuchen. Nachdem er einen Galläpfelaufguß bereitet hatte, wurde ein Theil desselben in einer Schale der Luft ausgesetzt, bis er mit einer dicken Schicht Schimmel bedeckt war; nachdem dieser durch Filtration entfernt und die gehörige Menge Eisenvitriol der klaren Flüssigkeit hinzugefügt war, entstand eine Mischung von tiefer Schwärze, die keine Neigung zur Fäulniß zeigte und eine lange Zeit ohne weitere Veränderung blieb.

Zu einem anderen Theile desselben Galläpfelaufgusses wurde eine Auflösung von Hausenblase gefügt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte, und dadurch aller Gerbstoff abgeschieden; indem sodann Eisenvitriol der filtrirten Flüssigkeit hinzugesetzt wurde, entstand eine schwarze Mischung, welche, obgleich sie blässer als die aus der ganzen Flüssigkeit bereitete war, dennoch eine vollkommene und dauerhafte Dinte zu sein schien.

Endlich setzte man einen Theil des Galläpfelaufgusses einem anhaltenden Kochen aus, wodurch eine gewisse Menge seiner Bestandtheile unlöslich wurde; die Flüssigkeit wurde filtrirt, und als Eisenvitriol dem Filtrate hinzugefügt wurde, wurde eine gute und dauerhafte Dinte erzeugt.

Bostock glaubt, daß die drei Ursachen der Verschlechterung bei Dinten, die Schimmelbildung, der Absatz des schwarzen Niederschlags und der Verlust der Farbe, von der Wirkung der verschiedenen Bestandtheile des Galläpfelextracts abhängig sind. Die erste Veränderung schreibt er dem Schleim zu; die zweite dem Extractivstoff, wegen seiner Eigenschaft unlösliche Verbindungen mit metallischen Oxyden einzugehen; die dritte glaubt er der Gerbsäure zuschreiben zu müssen, die wahrscheinlich im ersten Beispiele eine Tripelverbindung mit der Gallussäure und dem Eisen eingeht, und daß in Folge der Zersetzung des Gerbstoffs dieser Körper später zerstört wird. In Folge der Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit, dem Galläpfelaufgusse irgend einen seiner Bestandtheile zu entziehen, ohne auf die anderen dadurch einzuwirken, war **Bostock** nicht im Stande, irgend ein Resultat zu erhalten, welches als entscheidend angesehen werden konnte; Versuche führten ihn jedoch zu dem Schlusse, daß in dem Verhältnisse, als die Dinte nur aus gallussaurem Eisen bestehe, sie weniger der Zersetzung unterworfen sei oder irgend eine Verwandlung erfahre. **Bostock** kam bei seinen Untersuchungen zu folgenden Schlüssen:

Um eine Dinte zu erhalten, die wenig geneigt sei, weder zu schimmeln, noch ihre Bestandtheile abzusetzen, und die gleichwohl eine tiefe Schwärze besitze, die nicht dem Verbleichen unterworfen sei, solle man die Galläpfel einige Stunden lang in Wasser kochen und die Flüssigkeit filtriren; hierauf solle man das Filtrat ungefähr 14 Tage einer warmen Atmosphäre aussetzen, wobei jede Schimmelbildung zu entfernen sei. Eine Auflösung von Eisenvitriol ist dann anzuwenden, die einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist und in welcher demnach eine Beimischung von Eisenoxyd enthalten ist. Wenn man den Galläpfelextract beträchtlich stärker gemacht hat, wie gewöhnlich vorgeschrieben wird, so kann man den Zusatz von Gummi unterlassen, da die Flüssigkeit dann doch hinreichende Consistenz hat.

Bostock sagt ferner in einer anderen Abhandlung: zum Verdünnen der Dinte, die durch Verdunstung zu dick geworden ist, sei eine starke Abkochung von Kaffee anzuwenden, da diese die Zersetzbarkeit der Dinte zu verringern scheint, dabei die Farbe der Dinte verbessert und den Glanz derselben vermehrt.

Diese zahlreichen Nachtheile der gewöhnlichen Dinte sollten durch die Einführung einer neuen Schreibflüssigkeit gehoben werden. Sie ist in Deutschland allgemein unter dem Namen **Alizarindinte** bekannt geworden, doch scheint sie zuerst in England von **H. Stephens** in London dargestellt zu sein. Sie zeigt insofern vor allen übrigen Dinten eine wesentliche Abweichung, daß sie zuerst blau erscheint, aber schon nach sehr kurzer Zeit schwarz wird. Sie hat vor der gewöhnlichen Dinte den großen Vorzug einer weit vollkommneren Flüssigkeit, sie fließt leicht aus der Feder, dringt in das Papier ein, ohne indessen zu löschen. Die Alizarindinte unterscheidet sich ferner wesentlich dadurch von der gewöhnlichen Dinte, daß sie eine vollkommen klare Lösung ist und keinen Niederschlag enthält. Die schwarze Eisenverbindung ist in schwefelsaurem Indigo oder in Essigsäure gelöst.

Winternitz stellt die Alizarindinte dar, indem er 100 Th. Galläpfel mit 1200 Th. rohem Holzessig einige Tage lang digerirt, filtrirt und mit so viel Holzessig wäscht, bis das Filtrat 1200 Th. entspricht. In diesem Auszuge werden 12 Th. Eisenvitriol und 50 Th. arabisches Gummi gelöst und dann fügt man so viel einer wäßrigen Lösung von Indigcarmin hinzu, bis das Ganze 1500 Th. beträgt.

Nach **Leonhardi** bereitet man die Alizarindinte, indem man 42 Th. Aleppische Gallen und 3 Th. Krapp mit so viel Wasser warm auszieht, daß man 120 Th. Flüssigkeit erhält. Nach der Filtration fügt man $1\frac{1}{5}$ Th. Indiglösung, $5\frac{1}{5}$ Th. Eisenvitriol und 2 Th. holzessigsaure Eisenlösung hinzu. Um diese Dinte leichter versenden zu können, kann man sie bei gelinder Wärme zur Trockne verdampfen, den Rückstand in Stücke schnei-

den und beim Gebrauch 1 Th. davon in 6 Th. heißem Wasser lösen.

Nach Prollius und Bley bereitet man auf 10 Pfd. Dinte einerseits einen Auszug von 1 1/4 Pfd. Galläpfeln mit so viel heißem Wasser, daß man nach der Colatur 5 Pfd. Flüssigkeit erhält; andererseits vermischt man 4 Loth Indigopulver mit 1/2 Pfd. rauchender Schwefelsäure, läßt 24 Stunden lang stehen und löst dann dieselbe in 5 Pfd. Wasser. Zu dieser Lösung fügt man 8 Loth Eisenfeilspäne und nach einiger Zeit 8 Loth Kreidepulver. Die Kreide stumpft einen Theil der freien Schwefelsäure ab, während ein anderer Theil der Schwefelsäure Eisenvitriol bildet. Die Lösung von Indigo und Eisenvitriol wird von dem ausgeschiedenen Gips abfiltrirt und mit dem Galläpfelauszuge vermischt.

In den Ankündigungen dieser Dinte wird stets gerühmt, daß sie die Stahlfedern sehr wenig angriffe. Dieses können wir indessen durchaus nicht bestätigen. Alle die verschiedenen Alizarindinten, welche wir probirt haben, erhärten sehr fest auf den Federn und machen sie in kurzer Zeit unbrauchbar. Die dadurch verursachten Kosten sind aber so gering, daß sie durch die angenehmen Eigenschaften der Alizarindinte reichlich aufgewogen werden.

Runge gelang es, ein schwarzes Fluidum ausfindig zu machen, welches die Eigenschaft besitzt, keinen Niederschlag zu bilden, sich fest mit dem Papiere zu verbinden, durch Säuren nicht angegriffen zu werden, und endlich weder auf die Stahlfedern einzuwirken, noch von diesen einen Einfluß zu erleiden. Die Composition hat den Vortheil der Einfachheit und großen Wohlfeilheit. Man bereitet sie, indem man 1 Th. gelbes chromsaures Kali zu 1000 Th. einer gesättigten Auflösung von Campeschenholz, welche man darstellt, indem man 22 Pfd. Campescheholz in einer hinreichenden Quantität Wasser kocht, so daß man 140 Pfd. Abkochung davon erhält, hinzufügt. Zu dieser Flüssigkeit wird das chromsaure Salz nach dem Erkalten allmälig hinzugesetzt und die Mischung wohl umgerührt. Der Zusatz von Gummi ist schädlich. Bei der Bereitung dieser Dinte muß wohl beachtet werden, daß man neutrales chromsaures Kali, und nicht doppeltchromsaures Kali anwendet, und daß große Sorgfalt auf das gehörige Verhältniß der zu gebrauchenden Theile verwandt werden muß. Am besten verfährt man, wenn man die Abkochung des Campescheholzes vornimmt, und, stets die Mischung wohl umrührend, so viel aufgelöstes chromsaures Salz hinzuthut, als nöthig ist, die verlangte Färbung zu bewirken.

Es scheint erstaunlich, sagt Runge, wie wenig chromsaures Kali erforderlich ist, um eine große Masse Campescheholzabkochung in eine schwarze Flüssigkeit zum Schreiben zu verwandeln; das Factum aber ist sicher, und man muß sich wohl hüten, daß das Verhältniß des chromsauren Salzes zu der Campescheholzabkochung auch nur um 1/1000 überwiegend sei, da eine größere Quantität einen nachtheiligen Einfluß ausübt, indem sie den färbenden Stoff des Fluidums zerstört, während durch das oben angegebene Verhältniß eine tief blauschwarze Dinte erzeugt wird, welche vollkommen flüssig ist und nicht, wie die Galläpfeldinte, durch Abscheidung eines Niederschlages verderben kann. Dieses Fluidum besitzt noch einen anderen Vorzug; man kann nämlich das Papier, auf dem man damit geschrieben hat, mit einem Schwamme abwaschen oder 24 Stunden unter Wasser legen, ohne daß die Schrift ausgelöscht wird. Schwache Säuren zerstören gleichfalls die Schriftzeichen nicht, ja sie verändern nicht einmal die Farbe derselben, während die aus Galläpfeln oder mit Campescheholz und Eisenvitriol bereitete Dinte ausgelöscht oder roth wird.

Es ist besonders nothwendig beim Gebrauche dieser Dinte, daß die neuen Stahlfedern zuvor von der Fettmasse gereinigt werden, womit sie gewöhnlich überzogen sind. Dies kann entweder durch die übliche Befeuchtung mit Speichel und nachherige Abwaschung mit Wasser, oder noch vollständiger durch Anwendung einer alkalischen Lösung geschehen. Runge bediente sich dieser Dinte zwei Jahre hindurch, ohne daß seine Stahlfedern dadurch im mindesten angegriffen worden wären, indem sie weder mit einer festen Masse bedeckt oder verklebt, noch rostig geworden waren.

Stephens stellt eine unauslöschliche Dinte dar, indem er gleiche Theile Potasche oder Soda und Harz mit Wasser kocht und die Flüssigkeit mit Ruß vermischt.

Normandy hat eine unauslöschliche Dinte vorgeschlagen, die durch kein bekanntes chemisches Agens gelöscht oder vertilgt werden soll. Man reibe 24 Pfd. Frankfurter Schwarz mit einem zähen Schleime — welchen man durch Lösung von 20 Pfd. Gummi in 600 Pfd. Wasser erhält — und seihe die Mischung durch ein grobes Flanelltuch, oder gieße sie durch einen Trichter, dessen untere Oeffnung mit einem Schwamme verschlossen ist; hierauf thue man 4 Pfd. Kleesäure hinzu, nebst so viel Abkochung von Cochenille und Indigcarmin, bis die gewünschte Farbe erreicht ist.

Nach Baudrimont erhält man eine unauslöschliche Dinte, wenn man eine Lösung von Kaliwasserglas mit Lampenruß abreibt. Die Flüssigkeit dringt tief in das Papier und verbindet sich mit der Faser desselben; es wird aber dabei ein Theil des Kalis abgeschieden, welches das Papier angreifen würde. Um dieses zu entfernen, wäscht man das Papier nach dem Trocknen der Dinte ab und entfernt so den Ueberschuß an Alkali.

Eine noch sicherer wirkende Dinte ist die von Kindt. Nach ihm löst man 1 Th. Honig in 14 Th. Wasser und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und fügt so viel Indigsolution hinzu, als erforderlich ist, um die Schriftzüge lesen zu können. Nach dem Schreiben überfährt man das Papier mit einem heißen Bügeleisen. Beim Erhitzen wirkt die Schwefelsäure zersetzend und verkohlend auf den Honig und auf die Faser des Papiers, wodurch überall, wohin die Dinte gekommen ist, die Schriftzüge mit schwarzer Farbe hervorgerufen werden. Da diese Dinte nicht nur auf die Oberfläche gebracht wird, sondern bis zu einer gewissen Tiefe in das Papier eindringt, so ist eine Zerstörung der Schrift durch Radiren kaum möglich, durch Lösungsmittel aber unmöglich, da die ausgeschiedene Kohle in allen chemischen Agentien vollkommen unlöslich ist.

Man hat bei der Bereitung der Dinte viele Ersatzmittel für die Galläpfel — besonders in Bezug auf den Kostenpunkt — vorgeschlagen. Die des Dr. Normandy und Gironde sind am meisten beachtenswerth. Der er-

ftere Chemiker wendet Sumach, Ulmen-, Flieder-, Kastanien-, Buchen-, Weiden-, Eichen-, Pflaumenbaum-, Sycamoren-, Kirsch-, Pappelholz, Catechu oder jede andere holzige Materie oder Beere oder Extract aus Pflanzensubstanzen an, welche Gallussäure und Gerbstoff enthalten. Wenn man Dinte auf diese Weise bereitet, so wird die Rinde, das Holz oder die Beere, was man gerade genommen hat, zu Pulver gestoßen und in Wasser gekocht, bis man eine genügend starke Abkochung erhalten hat. Die Quantität Wasser richtet sich natürlich nach der Substanz, welche man gewählt hat; so wird Sumach mehr Wasser erfordern als Catechu, weil letzteres beinahe gänzlich löslich ist. Die Lösung vermischt man mit einer gewissen Quantität Campescheholz, Grünspan, Kalialaun und Eisenvitriol in Mengen, die sich nach der Natur des organischen Stoffes richten müssen, den man gebraucht hat. Hierauf fügt man arabisches Gummi oder Senegalgummi in dem Verhältnisse von ungefähr 80 Pfd. zu 300 Pfd. Flüssigkeit hinzu, und ebenso eine variirende Menge Eisenvitriol. Da sich die Quantität der Bestandtheile nach der beabsichtigten Schwärze der Dinte richten muß, so ist es unmöglich, ein- für allemal das Verhältniß anzugeben, in welchem sie anzuwenden sind.

Die Hindernisse, welche sich bis jetzt der Anwendung der oben erwähnten adstringirenden Pflanzensubstanzen statt der Galläpfel entgegengestellt haben, sind die verschiedenfarbigen Niederschläge, welche sie mit Eisensalzen hervorbringen, indem einige völlig grün, andere braun sind, während eine Abkochung von Galläpfeln mit Eisenvitriol eine dunkle Purpurfarbe erzeugt. Diese Farben kann man jedoch nach Wunsch verändern — je nachdem man mehr oder weniger Indiglösung oder Indigcarmin hinzuthut — vom tiefen Blau bis zum tiefsten Schwarz, welches zum Färben, Anstreichen oder Schreiben gebraucht werden kann und zu jeder Art Feder passend ist.

Das Ersatzmittel für die Galläpfel, auf welches Girond im Jahre 1855 ein Patent erhalten hat, hat von ihm den Namen Damajavag erhalten und besteht aus einem Extract der Rinde, des Holzes oder des Saftes des Kastanienbaumes. Ein Centner Kastanienschalen, in Stücke zerbrochen, wird in 1800 oder 2000 Pfd. Wasser in einem kupfernen oder anderen Gefäße — mit Ausnahme eines eisernen — geschüttet, und nachdem man das Ganze ungefähr 12 Stunden hat durchweichen lassen, erwärmt man und erhält ungefähr 12 Stunden lang im Kochen. Wendet man das Holz des Kastanienbaumes an, so schneide man es in kleine Stücke oder dünne Späne und schlage dann dasselbe Verfahren ein. Nach Verlauf der angegebenen Zeit entfernt man das Extract aus dem Kessel und seihet es durch ein feines Haarsieb, worauf man das Wasser verdunsten läßt, bis man eine teigige Masse erhält, die man in Kuchen von beliebiger Größe zerschneidet und in einem Ofen bei geringer Temperatur hart werden läßt, worauf man sie sofort gebrauchen kann.

Wenn man Dinte aus diesem Ersatzmittel bereiten will, so ist nur nöthig, es zu grobem Pulver zu zerstoßen und dann wie Galläpfel zu gebrauchen.

Ein Centner Kastanienschalen giebt 8 bis 10 Pfd. trocknes Extract.

Scott patentirte im Jahre 1840 nachfolgende Methode der Dintebereitung:

Man nehme 44 Pfd. Campescheholzspäne und lasse sie sich zwei Tage hindurch in weichem Wasser sättigen, koche sie darauf in einem sorgfältig bedeckten eisernen Kessel mit 800 Pfd. Wasser $1\frac{1}{2}$ Stunden lang, worauf man das Holz herausnimmt und 48 Pfd. der besten Aleppo-Galläpfel dem Decoct zusetzt, welches eine halbe Stunde gekocht und sodann 24 Stunden in dem Gefäße gelassen werden muß, während welcher Zeit man nicht unterlassen darf es häufig umzurühren. Sind die löslichen Stoffe der Galläpfel genügend ausgezogen, so gieße man das klare Fluidum in eine Kufe und thue 40 Pfd. pulverisirten Eisenvitriol hinzu; die Ingredienzien lasse man eine Woche zusammen und rühre sie täglich um; hierauf gieße man 40 Pfd. Essig hinzu. Nun nehme man $7\frac{1}{2}$ Pfd. des besten arabischen Gummis und löse es in einer genügenden Quantität Wasser auf, so daß sich ein Schleim bildet, der gut durchgeseihet werden muß und sodann allmälig mit dem Fluidum vermischt wird. Dies lasse man noch einige Tage länger stehen und setze sodann 20 Unzen concentrirtes salpetersaures Eisen hinzu. Hat diese Flüssigkeit eine genügend dunkle Farbe erreicht, so muß sie klar vom Bodensatze abgegossen und die nachfolgenden Substanzen, jede besonders zubereitet und gemahlen, hinzugethan werden:

Zunächst mahle man $\frac{1}{2}$ Pfd. spanischen Indigo mittelst einer Reibkeule und eines Steines, bis er ganz fein geworden ist, und mische diesen in kleinen Quantitäten zur Dinte, so daß er vollkommen gleichmäßig darin vertheilt werde; hierauf nehme man 5 Pfd. wohl gewaschenes und gereinigtes Berlinerblau, welches, wie der Indigo, mit Wasser abgerieben wird. Sodann nehme man 4 Unzen Gasschwarz — d. h. Ruß, der sich beim Verbrennen von Steinkohlengas an kalten Gegenständen ablagert — und präparire es auf einem Reibstein mit einer Unze salpetersaurem Eisen. Diese verschiedenen Substanzen läßt man einige Stunden unvermischt und schüttet sodann das Ganze zu dem Fluidum, welches eine Woche hindurch täglich umgerührt werden muß. Nach Verlauf dieser Zeit wird die klare Dinte, ungefähr 800 Pfd., zum Gebrauche abgegossen.

J. B. Reade nahm im Jahre 1847 ein Patent auf verschiedene Schreib- und Zeichnendinten und Druckerfarben. Seine schwarze Schreibdinte wird durch eine Mischung von lösbarem Berlinerblau — welches nach Reade's eigenem Patente angefertigt wird und bei der Herstellung seiner blauen Dinte beschrieben werden wird — mit gewöhnlicher Galläpfeldinte bereitet. Die Hinzusetzung von Berlinerblau macht die Dinte, welche bereits durch Alkalien nicht angegriffen wurde, gleichfalls gegen Säuren unempfindlich, und man erhält somit ein Schreibfluidum, welches, nach der Versicherung des Patentinhabers, durch keine der gewöhnlichen Methoden der Vertilgung von dem Papiere entfernt werden kann, ohne zugleich die Faser des Papiers zu zerstören.

Diese Dinte gewährt indessen insofern keine Sicherheit, da man sie zerstören kann, wenn man die Schrift-

züge zuerst mit schwacher Aetzlauge befeuchtet, wodurch das Berlinerblau in lösliches Blutlaugensalz und Eisenoxyd verwandelt wird, dieses mit Wasser abwäscht und dann Säuren anwendet, die die zurückbleibende Galläpfeldinte nebst dem ausgeschiedenen Eisenoxyd lösen.

Jetzt bleiben noch einige Arten von Dinten zu erwähnen übrig, die in Folge der Natur ihrer Bestandtheile schwerlich mit den gewöhnlichen Arten zusammengeworfen werden können und deswegen auch bis zuletzt aufgespart sind. Die erste und nicht unwichtigste derselben ist Berzelius' unauslöschliche Dinte, die aus dem Metall Vanadium bereitet ist. Das vanadinsaure Ammoniak bildet beim Vermischen mit Galläpfeldecoct ein schwarzes Fluidum, welches nach der Ansicht des Erfinders die beste Schreibdinte ist, die man nur haben kann. Die Quantität, die zu einer vollkommen schwarzen Dinte erforderlich ist, ist so gering, daß, um des großen Chemikers eigenen Ausdruck zu gebrauchen, sie nicht der Erwähnung werth ist, wenn das Vanadin erst allgemeiner bekannt wird. Die mit dieser Dinte gemachten Schriftzüge werden vollkommen schwarz. Säuren löschen sie nicht aus, obgleich sie die Farbe in Blau umwandeln. Alkalien, wenn sie so viel verdünnt sind, daß sie das Papier nicht angreifen, lösen sie nicht auf. Chlor, obschon es die schwarze Farbe zerstört, vertilgt die Schrift nicht, selbst wenn man Wasser darüber laufen läßt. Obgleich man nun von dieser Dinte nicht sagen kann, daß sie vollkommen unlöslich sei, so widersteht sie doch den Reagentien, welche gewöhnliche Dinte vertilgen. Sie hat überdies den Vortheil, eine Auflösung und nicht bloß ein Niederschlag zu sein, der in einem Fluidum durch das Gummi suspendirt gehalten wird, so daß sie also freier aus der Feder fließen kann.

Coathupe hat eine Vorschrift zu einer Dinte gegeben, die dem Einflusse aller Substanzen, die man gewöhnlich zur Vertilgung der Schrift anwendet, Widerstand zu leisten vermag. Man bereitet sie folgendermaßen: Man koche in einem lose bedeckten zinnernen Gefäße 2 Unzen Schellack und 1 Unze Borax mit 18 Unzen destillirtem oder Regenwasser, indem man die Masse gelegentlich umrührt, bis das Ganze vollkommen homogen geworden ist; dann filtrire man die Mischung, wenn sie erkaltet ist, durch Papier, und vermische das Filtrat mit 1 Unze Gummischleim, welchen man durch Auflösung des arabischen Gummis in seiner doppelten Gewichtsmenge Wasser bereitet, und setze nach Belieben pulverisirten Indigo und Kienruß hinzu. Man erhitze das Ganze wieder in einem bedeckten Gefäße zum Sieden, rühre es gehörig durch, um die vollständige Lösung des Gummis und die Mischung des färbenden Stoffes zu vervollständigen. Das Rühren wird fortgesetzt, während das Fluidum sich abkühlt, worauf man es einige Stunden in Ruhe läßt, um die Ablagerung der unlöslichen Stoffe, des überschüssigen Indigo und des Kienrußes, zu bewirken; ist dies geschehen, so wird die fertige Dinte zum Gebrauche in Flaschen gegossen.

Eine unauslöschliche Sicherheitsdinte, durch Whitfield im Jahre 1837 patentirt, wird in nachstehender Weise bereitet: 36 bis 40 Pfd. Leinöl, 18 bis 20 Pfd. Cocosnußöl, 10 Pfd. Syrup, 5 Pfd. Hutzucker, 2 Pfd. von jedem der nachfolgenden Stoffe: gemahlener Sattersamen, gemahlener Baumwollensamen, venetianischer Terpentin, Elfenbeinschwarz, Antwerpisch Schwarz, fein pulverisirtes gebranntes Horn, Weinstein, pulverisirtes Kinogummi; 4 Pfd. sehr fein pulverisirte Holzkohle, eben so viel getrocknetes Ochsenblut und arabisches Gummi; 1 Unze Kautschukauflösung, eben so viel Pergamentschnitzeln, desgleichen pulverisirter Körnerlack und indischer Borax; 3 Pfd. Aleppo-Galläpfel, eben so viel Granatäpfelschalen, feiner Leim und Wallnußschalen, alle fein zu Pulver gestoßen, werden in einen großen eisernen Kessel zusammengethan und gekocht. Zu Anfang des Kochens wird die Mischung mit einem rothglühenden Eisenstabe entzündet, der Rauch wird in einem geräumigen, aus dem besten Tafeleisen gefertigten umgekehrten Kegel aufgefangen. Sobald die ganze Masse des Oels consumirt ist, wird die Kohle, welche in dem Kegel adhärirt, gesammelt und sorgfältig verwahrt. Der Rückstand wird hierauf aus dem Kessel entfernt und auf einer Steinplatte zu einem äußerst feinen, unfühlbaren Pulver gerieben. Ein Pfund der in dem Kegel gesammelten Kohle und eine gleiche Quantität des präparirten Rückstandes werden mit einem Quart des besten französischen Essigs, 20 Pfd. heißen Wassers und 4 Unzen Gummilack vermischt und alle diese Bestandtheile sodann 10 Minuten gekocht, nach deren Verlauf 1 Pfd. fein pulverisirter Aleppo-Galläpfel und 2 Pfd. Campescheholzspäne hinzugethan werden. Die Mischung wird bis zu ihrer Abkühlung umgerührt, hierauf in große flache Pfannen gegossen und während drei Wochen der Luft ausgesetzt.

Wie auch die Qualität dieser Dinte sein mag, jedenfalls ist sie auf eine eigenthümliche Weise bereitet. Schon ein Neuling in der Chemie wird sofort einsehen, daß die Materialien so ausgewählt und proportionirt sind, um eine seltene Olla potrida zu bilden, während die nachfolgende Behandlung derselben, um nur das Geringste darüber zu sagen, im höchsten Grade verschwenderisch ist.

Copirdinten haben die Eigenschaft, daß sie, nachdem man sie aus der Feder auf das Papier gebracht hat, einen Theil ihrer Substanz einem fest auf sie gepreßten, feuchten Papiere mittheilen und auf diese Weise zwei und in einigen Fällen — durch erneute Anwendung der Pressung von reinem angefeuchteten Papiere — eine dritte oder vierte Copie desselben Manuscriptes geben. Man bereitet sie gewöhnlich durch Hinzusetzung einer gewissen Menge Zucker nebst einer vermehrten Quantität Gummi zu den gewöhnlichen Galläpfeldinten. Die Alizarindinte eignet sich indessen ohne jeden ferneren Zusatz von klebenden Substanzen zum Copiren.

Rothe Dinte. Es giebt zwei wesentlich verschiedene Arten von rothen Dinten, von denen die erstere durch Lösung des im Brasilienholz enthaltenen Farbstoffes in Essig unter Zusatz von Alaun, die zweite durch Behandlung der Cochenille mit alkalischen Flüssigkeiten dargestellt wird.

Booth giebt nachstehendes Recept zu rother Dinte: Brasilienholz 2 Unzen, Zinnsalz $\frac{1}{2}$ Drachme, arabisches Gummi 1 Drachme, Wasser 32 Unzen. Diese Bestandtheile erhält man so lange im Kochen, bis sich die Menge des Fluidums nur noch auf 16 Unzen beläuft, und

trennt die Dinte durch Filtration von den holzigen Substanzen.

Häusler giebt folgende Vorschrift: Man koche 2 Unzen Brasilienholz, ½ Unze pulverisirten Alaun und dieselbe Quantität Weinstein in 16 Unzen destillirtem Wasser, bis das Fluidum auf die Hälfte reducirt ist. Man seihe die Flüssigkeit durch, löse in ihr ½ Unze arabisches Gummi und vermenge mit ihr eine Tinctur, die durch Extraction von 1½ Drachmen Cochenille in 1½ Unzen Alkohol von 0,839 spec. Gew. zu erhalten ist.

Rothe Dinten der zweiten Art werden aus Cochenille oder Carmin bereitet; die gewöhnlichste Sorte ist eine einfache Auflösung des letzteren in einem Ueberschuß von Ammoniak; das Verhältniß, das hierbei zu beobachten ist, variirt je nach der Tiefe der verlangten Farbe, z. B.: Man schütte in ein Porzellangefäß 12 Gran reinen Carmin und gieße 3 Unzen Salmiakgeist darauf, erwärme die Masse über einer Spirituslampe während 5 bis 8 Minuten, lasse dabei jedoch nicht ins Sieden kommen; zu der auf diese Weise erhaltenen Auflösung thue man, indem man beständig umrührt, 18 Gran gepulvertes arabisches Gummi. Wenn dieses gelöst ist, ist die Dinte zum Gebrauche fertig.

Nach Ohme kann man dadurch eine gute rothe Dinte bereiten, daß man zwei Tage lang 6 Drachmen gepulverte Cochenille in einer Lösung von 1½ Unzen reinem kohlensaurem Kali in 16 Unzen Wasser einweicht. Hierauf thut man 4½ Unzen Weinstein und 3 Drachmen Alaun hinzu und erhitzt das Fluidum so lange, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Nachdem die Flüssigkeit filtrirt worden ist, wird der unlösliche Rückstand mit 1½ Unzen Wasser gewaschen, worauf 1 Unze Alkohol dem Filtrat als ein die Fäulniß hinderndes Mittel hinzugesetzt wird.

Für gewöhnliche Zwecke sollte man 6 Drachmen arabisches Gummi in je 16 Unzen dieser Dinte auflösen; doch will man sie als Farbstoff in der Zuckerbäckerei gebrauchen, wozu sie sich sehr eignet, so ist die Hinzusetzung von Gummi unnöthig.

Nach Stephens erhält man eine vortreffliche Dinte nach folgender Vorschrift: Man thue zu einer Quantität Potasche, Soda oder kohlensaurem Ammoniak das doppelte Gewicht von rohem gepulvertem Weinstein. Sobald das Aufbrausen, welches durch die entweichende Kohlensäure bewirkt wird, aufgehört hat, gieße man die Auflösung von dem unlöslichen Stoffe ab oder seihe sie durch; hierzu thue man halb so viel oxalsaure Thonerde, die man erhält, wenn man feuchte, frisch gefällte Thonerde in einer möglichst geringen Quantität Kleesäure löst. Sodann färbt man die Mischung, wenn sie sich abgekühlt hat, mit gepulverter Cochenille, und nach Verlauf von 48 Stunden ist sie, nachdem man sie zuvor durchgeseihet hat, zum Gebrauche fertig.

Reade nahm ein Patent auf eine rothe Dinte im Jahre 1847. Er bereitet sie folgendermaßen: Zuerst extrahire man Cochenille mehrere Male mit Wasser, bis das Filtrat ganz oder doch beinahe aufhört Farbstoff abzusetzen. Hierauf erhitze man sie mit verdünntem Ammoniak zum Sieden, wodurch der Farbstoff gelöst wird. Diese wäßrigen und ammoniakalischen Abkochungen werden hierauf in ein irdenes Gefäß geschüttet und der Farbstoff wird sodann mit Zinnchlorid-Chlorammonium (Pinksalz) gefällt. Der Niederschlag wird hierauf in Ammoniak gekocht und Zinnjodid hinzugesetzt, bis man den gewünschten Grad des Farbeglanzes erhalten hat. Durch Zusatz von Wasser ertheilt man der Dinte die erforderliche Flüssigkeit.

Diese Dinte, sagt der Patentinhaber, hat einen großen Vorzug vor den gewöhnlichen Auflösungen von Brasilienholz, nicht allein wegen des dauerhaften Glanzes und der reichen Farbe, sondern auch wegen ihrer Freiheit von Säuren und ihrer daraus sich ergebenden Tauglichkeit zum Gebrauche mit Stahlfedern.

Nach Kindt erhält man eine schöne rothe Dinte, die sich Jahre lang hält, ohne zu schimmeln, wenn man 12 Loth beste, gröblich gepulverte Cochenille in 1 Pfd. Wasser schüttet, in dem man 4 Loth kohlensaures Ammoniak gelöst hat. Man rührt die Flüssigkeit häufig um, filtrirt nach einer Stunde vom Bodensatze ab und fügt zu der bläulichrothen Flüssigkeit allmälig so lange von einem aus gleichen Theilen bestehenden Gemenge von fein gepulvertem Weinstein und Alaun hinzu, bis der gewünschte Farbenton entstanden ist, wobei man das durch die freiwerdende Kohlensäure bei jedem Zusatz entstehende Aufbrausen vorübergehen läßt, ehe man neue Mengen von den Salzen zugiebt.

Blaue Dinte. Die schöne Farbe des Berlinerblaues, sein hoher Glanz, der angenehme Contrast, welchen es zu der Weiße des Papiers zeigt, machen es ganz besonders zur Darstellung der Dinte geeignet, um so mehr, da man es nicht in Form eines in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlages anzuwenden braucht, sondern es mit Hülfe der Oxalsäure leicht und vollkommen in Lösung bringen kann.

Zur Darstellung der blauen Dinte nehme man Berlinerblau, gleichgültig ob es das im Handel vorkommende ist, oder zu diesem Zwecke durch Vermischung von einem Eisenoxydsalz mit Blutlaugensalz bereitet wird, thue es in ein irdenes Gefäß und gieße so viel starke Säure darauf, daß es davon bedeckt wird. Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure leisten dieselben Dienste: will man jedoch die letztere anwenden, so muß man sie mit einer Quantität Wasser verdünnen, die der Masse der Schwefelsäure an Gewicht gleich ist. Man lasse das Berlinerblau 24 bis 48 Stunden oder noch länger in der Säure; hierauf verdünne man die Mischung mit vielem Wasser und rühre sie zu gleicher Zeit um, damit das Eisensalz von ihr abgewaschen wird. In diesem verdünnten Zustande läßt man sie, bis die ganze Farbe sich abgesetzt hat, worauf man die Flüssigkeit abgießt und den Niederschlag wieder mit Wasser anrührt. Man wiederholt dieses Verfahren so lange, bis Blutlaugensalz in der klaren Flüssigkeit nicht mehr das Vorhandensein von Eisen durch einen blauen Niederschlag anzeigt, und bis auch die Flüssigkeit aufhört, blaues Lackmuspapier roth zu färben, wodurch der Beweis geliefert wird, daß die Säure gänzlich entfernt worden ist. Der gewaschene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt. Durch dieses Verfahren hat das Berlinerblau einen beträchtlichen Theil seines Eisengehalts verloren und man kann in diesem Zustande viel leichter auf dasselbe einwirken und es auflösen. Nachdem es langsam getrocknet ist

thue man eine Lösung von Kleesäure hinzu und rühre die Mischung sorgfältig um; hierauf gieße man kaltes destillirtes Wasser jedesmal in kleinen Quantitäten zu dem Ganzen und bilde, je nach der Tiefe der verlangten Farbe, eine mehr oder weniger concentrirte Lösung daraus. Die Masse der Kleesäure richtet sich nach der Menge des gebrauchten Wassers. Man wird finden, daß das auf die oben beschriebene Weise mit Säuren digerirte Berlinerblau nur einer geringen Quantität Oxalsäure bedarf, um aufgelöst zu werden. Bei einer concentrirten Lösung werden 6 Th. Berlinerblau — vor der Behandlung mit der Säure gewogen — nach der Operation von 1 Th. Kleesäure und einer verhältnißmäßigen Quantität Wasser gelöst werden. In seinem gewöhnlichen Zustande wird Berlinerblau zwei- oder dreimal so viel Kleesäure erfordern, als es selbst wiegt, und selbst dann noch wird es, bei längerem Kochen der Flüssigkeit, sich zum großen Theile wieder daraus abscheiden; wird es aber zuerst vermittelst der Säuren eines Theiles seines Eisens beraubt, so bleibt es eine permanente Lösung.

Reade hat ebenfalls ein Patent auf eine blaue Dinte erhalten, die auf folgende Weise bereitet wird:

Nachdem man eine Auflösung von Eisenjodür sorgfältig nach der gebräuchlichen Methode dargestellt hat, wird eine Quantität Jod, die halb so schwer ist als die bereits verbrauchte, darin aufgelöst und die Lösung sodann in eine halbgesättigte Auflösung von Blutlaugensalz gegossen, indem man von diesem Salze ungefähr eben so viel nimmt, als die Quantität Jod betrug, die bei der erst erwähnten Flüssigkeit gebraucht wurde. Sobald die Materialien auf diese Weise zusammengebracht werden, findet sofort eine Zersetzung Statt, indem sich das Ferrocyan des Blutlaugensalzes mit dem Eisen verbindet und in fester Gestalt zu Boden fällt; während sich das Kalium und das Jod zu einem Jodid des Alkalimetalls vereinigen, welches mit dem Ueberschuß von Eisenjodid in der Auflösung bleibt. Man filtrirt die Flüssigkeit ab; der zurückbleibende Niederschlag, welcher durch die Verbindung des Eisens mit dem Ferrocyan bewirkt wird und nichts Anderes als Berlinerblau in auflösbarem Zustande ist, wird sorgfältig mit Wasser abgewaschen und schließlich darin aufgelöst, wodurch man die blaue Dinte erhält.

Nach Normandy rührt man 3 Drachmen Berlinerblau mit 1 Drachme Sauerkleesalz in 7 Unzen Wasser an und ertheilt der Dinte eine gewisse Zähigkeit durch Zusatz von 1 Drachme arabischem Gummi. Außerdem kann man diesen Ingredienzien noch eine Zinnauflösung hinzusetzen und statt des Sauerkleesalzes kann man eine gleiche Quantität Oxalsäure nehmen.

Ohme empfiehlt nachfolgendes Recept zu blauer Dinte: Man löse 1 Scrupel Eisen in Königswasser auf filtrire die Auflösung und verdünne sie mit so viel Wasser, daß man 8 Unzen erhält, welche man mit 4 Drachmen in 8 Unzen Wasser gelösten Blutlaugensalzes vermischt. Der dadurch entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und so lange mit reinem Wasser gewaschen, bis das Filtrat eine blaue Farbe zeigt. Sobald dies geschieht, wird der Trichter mit seinem Inhalte über ein reines Gefäß gestellt, das Filter durchstochen und die blaue Mischung mit 24 Unzen Wasser abgewaschen. Diese Flüssigkeit liefert die blaue Dinte, deren Bereitung auf der Eigenschaft des Niederschlages beruht, sich in reinem Wasser und nicht in Lösungen von anderen Salzen aufzulösen.

Purpurrothe Dinte. Zur Bereitung einer purpurrothen Dinte empfiehlt Normandy die nachfolgende Methode: Zu 12 Pfd. Campescheholz schütte man 120 Pfd. siedendes Wasser; seihe den Aufguß durch einen Trichter, der mit einem Seihetuche von grobem Flanell versehen ist, auf 1 Pfd. fein gepulverten Grünspan; sofort schütte man 14 Pfd. Alaun hinzu, und zu je 170 Pfd. Flüssigkeit thue man 4 Pfd. arabisches oder Senegalgummi; dies bleibt drei oder vier Tage zusammen, und nach Verlauf derselben wird eine schöne Purpurfarbe gebildet sein.

Grüne Dinte. Klaproth empfiehlt zur Bereitung grüner Dinte 2 Th. Grünspan und 1 Th. Weinstein in 8 Th. Wasser so lange zu kochen, bis die Auflösung auf die Hälfte ihres Gewichts reducirt ist. Hierauf filtrire man sie durch ein Tuch und ziehe sie, wenn sie sich abgekühlt hat, auf Flaschen.

Winkler hat nachstehendes Recept für grüne Dinte gegeben: Man löse 180 Gran doppelt chromsaures Kali in 1 Unze Wasser auf, thue zu der Flüssigkeit, während sie noch warm ist, $1/2$ Unze Spiritus; hierauf versetze man die Mischung mit concentrirter Schwefelsäure, bis sie eine braune Farbe annimmt. Nun läßt man die Flüssigkeit bis auf die Hälfte verdunsten, worauf man sie mit 2 Unzen destillirtem Wasser verdünnt, filtrirt, mit $1/2$ Unze Alkohol vermischt, einige Tropfen starker Schwefelsäure hinzugießt und sie in Ruhe läßt, bis sie nach einiger Zeit eine schöne grüne Farbe annimmt. Thut man nun noch eine kleine Quantität arabisches Gummi hinzu, so ist sie zum Gebrauche fertig.

Nach Ohme stellt man eine grüne Dinte dar, indem man 1 Th. Gummigutt mit 8 Th. seiner oben beschriebenen blauen Dinte abreibt.

Gelbe Dinte. Nach Ure bereitet man gelbe Dinte, indem man 3 Th. Alaun in 100 Th. Wasser löst, 25 Th. Gelbbeeren hinzuthut, die Mischung eine Stunde lang kocht, die Flüssigkeit durchseihet und 4 Th. arabisches Gummi darin auflöst.

Gold- und Silberdinte. Golddinte wird wie folgt bereitet: Man zerreibe auf einer Porphyrplatte mit einer Reibkeule Blattgold und weißen Honig, bis beide eine ganz gleichförmige Mischung bilden. Der Teig wird sodann sorgfältig gesammelt und in Wasser geschüttet, welches den Honig auflöst, während das pulverförmige Gold sich am Boden ablagert; man wäscht es durch wiederholte Decantation, um es von allem anhängenden Zucker zu befreien. Das getrocknete Pulver ist ungemein glänzend; zum Gebrauch suspendirt man es in Gummischleim. Wenn die mit dieser Dinte ausgeführte Schrift trocken ist, muß sie mit Elfenbein geglättet werden.

Silberdinte wird auf die nämliche Weise bereitet, indem man nur statt des Blattgoldes Blattsilber nimmt.

Indische oder chinesische Dinte (Tusche) besteht hauptsächlich aus Lampenruß, der vermittelst eines

Bindemittels, wie Gummiwasser, in Kuchen geformt wird. Der Ruß soll in China durch Verbrennen von Sesamöl in eignen Lampen unter beschränktem Luftzutritt dargestellt werden; der Rauch dieser Lampen wird dann an kalten Gegenständen gesammelt. Merimée behauptet, daß die Chinesen bei der Bereitung der Tusche keinen Leim, sondern den Saft gewisser Pflanzen gebrauchen, wodurch dieselbe auf dem Papiere glänzender und unauslöschlicher wird. Ure bemerkt, man könne durch Abreiben von bestem Lampenruß mit reiner Gelatin- oder Leimlösung eine Tusche darstellen, der aber sowohl der eigenthümliche Glanz, als auch die Adhärenz am Papiere, welche das chinesische Präparat charakterisirt, fehlen. In letzterer hat man ungefähr 2 Procent Kampher und einen Zusatz von Moschus entdeckt, wodurch sie, wie man glaubt, verbessert wird. In Betreff der Tuschfabrikation bemerkt Proust, daß mit Potaschenlauge gewaschener Lampenruß, der mit einer Auflösung von raffinirtem Leim vermischt und sodann getrocknet wird, eine Dinte gebe, die von den Künstlern der chinesischen Tusche vorgezogen werde. Gute Tusche kann man mit gebranntem Elfenbein, das zu feinem Pulver gemahlen und mit schwachem Gummiwasser zu einem Teige und hierauf in Kuchen geformt ist, herstellen.

Dinte zum Zeichnen der Gewebe. Die jetzt bekannten Arten der zum Schreiben auf Leinwand bestimmten Fluida sind weit von denjenigen verschieden, die selbst noch vor wenigen Jahren angewandt wurden. Die letzten erforderten immer eine Zubereitung des Gewebes, die ihrer Anwendung vorausgehen mußte.

Man hat zwei verschiedene Arten von Zeichnendinte; die erstere gebraucht man mit der Feder, die zweite mit Lettern. Eine der älteren Dinten dieser Art wurde auf folgende Weise bereitet: Man löse 100 Gran salpetersaures Silber, 2 Drachmen arabisches Gummi und 1 Scrupel Saftgrün in 1 Unze destillirtem Wasser auf. Bevor man aber zum Gebrauche dieser Dinte schritt, mußte das Zeug mit einer Auflösung von 1 Unze kohlensaurem Natron in 8 Unzen destillirtem Wasser befeuchtet und wieder getrocknet werden.

Gray will, daß die Dinte aus 2 Drachmen salpetersaurem Silber, 6 Drachmen Wasser und 2 Drachmen Pflanzenschleim bereitet werde; die Gewebe werden vor der Anwendung der Dinte mit einer Lösung von 1 Unze kohlensaurem Natron in 16 Unzen Wasser mit einer geringen Quantität Saftgrün befeuchtet. Eine andere Art Dinte besteht aus einer Lösung von 1 Drachme salpetersaurem Silber, 1 Drachme Pflanzenschleim in 5 Drachmen destillirtem Wasser, welches durch Saftgrün schwach gefärbt ist. Die Flüssigkeit zum Befeuchten der Wäsche besteht aus: kohlensaurem Natron 1 Unze; arabischem Gummi 1 Unze; Wasser 6 Unzen.

Eine Art Dinte, die unter dem Namen der italienischen bekannt ist, ist nichts weiter als eine Lösung von Goldchlorid, und das Zeug wird, bevor man die Dinte gebraucht, mit einer Lösung von Zinnsalz angefeuchtet, so daß beim Zeichnen ein Niederschlag von Goldpurpur auf der Faser gebildet wird.

Die neueren Arten der Dinte zum Zeichnen der Wäsche erfordern die Durchtränkung der Leinwand mit kohlensaurem Natron, um sie zum Schreiben geeignet zu machen, nicht; statt desselben muß man jedoch mit einem heißen Eisen über die Schrift fahren oder das Zeug nahe an das Feuer halten, bis die Farbe sich gehörig entwickelt hat.

Redwood giebt in Folgendem die erforderlichen Eigenschaften einer guten Markirdinte:

1) Die Dinte muß frei aus der Feder fließen und ein wohl ausgeprägtes Zeichen geben, ohne dabei zu laufen und Flecken zu machen.

2) Sie darf nicht die Anwendung einer sehr starken oder anhaltenden Hitze erfordern, wenn man den Stoff, auf welchen man geschrieben hat, an das Feuer hält oder mit einem heißen Eisen darüber fährt, um die verlangte Farbe zu entwickeln.

3) Die durch die Dinte erzeugten Zeichen müssen, wenn sie durch Hitze oder den Einfluß des Lichtes zum Vorschein kommen, vollkommen schwarz sein.

4) Die Dinte darf das Gewebe des feinsten Batistes nicht angreifen.

Folgende Vorschrift wird vielfach zur Darstellung einer solchen Dinte benutzt:

6 Drachmen salpetersaures Silber werden in 3 Unzen destillirtem Wasser aufgelöst und so viel Ammoniak hinzugesetzt, daß der zuerst dadurch erzeugte Niederschlag wieder gelöst wird. Ein wenig Saftgrün, gebranntes Elfenbein, Tusche oder Indigo, die in einer Lösung von 4 Drachmen arabischem Gummi verrieben werden, bilden den temporären Farbstoff; das Ganze wird dann mit so viel Wasser vermischt, daß man 4 Unzen Flüssigkeit erhält.

Viele Arten der Zeichnendinte, obgleich sie bei ihrem Gebrauche schwarz erscheinen, werden allmälig abgewaschen und lassen nur einen gelblichen Fleck zurück. Guiller hat drei Recepte zu einer Zeichnendinte gegeben, die nach seiner Meinung von diesen oder anderen ähnlichen Uebeln frei ist. Es sind folgende:

Erstes Recept: Man löse 22 Th. kohlensaures Natron in 85 Th. destillirtem Wasser auf und schütte 20 Th. gepulvertes arabisches Gummi hinzu. Hierauf löse man 11 Th. salpetersaures Silber in 20 Th. Ammoniak und vermische diese Lösung mit der ersten. Die vermischten Fluida werden sodann in einer Flasche erwärmt, wodurch sie grauschwarz werden und theilweise gerinnen; hierauf werden sie braun und klar; beim Beginn des Kochens erlangt die Dinte eine solche Consistenz, daß sie leicht aus der Feder fließt. Diese und die nach dem folgenden Recepte bereitete Dinte haben den Vortheil, daß sich in ihnen keine Niederschläge bilden und daß sie durch das Kochen verdicken, wodurch ihre Farbe eine dunklere wird.

Zweites Recept:

Salpetersaures Silber	5	Theile,
Destillirtes Wasser	12	„
Gepulvertes arabisches Gummi	5	„
Kohlensaures Natron	7	„
Ammoniak	10	„

Man behandle diese Substanzen in der letztbeschriebenen Weise und erwärme die Mischung in einer Flasche, bis sie eine sehr dunkle Farbe angenommen hat,

was gewöhnlich der Fall ist, wenn sich ihr Volum durch Verdunstung um etwa 5 Procent vermindert hat. Läßt man die Verdunstung zu lange fortdauern, so bildet sich in Folge des Verlustes an Ammoniak ein Niederschlag. Die auf diese Weise bereitete Dinte zeichnet sich durch die Schwärze der Buchstaben auf der Leinwand aus und eignet sich ganz vorzüglich zum Zeichnen mit Stempeln oder Schablonen.

Drittes Recept: Man löse 22 Th. kohlensaures Natron in 25 Th. destillirtem Wasser auf, desgleichen 17 Th. salpetersaures Silber in 42 Th. Salmiakgeist. Hierauf löse man 20 Th. Gummi in 60 Th. Wasser auf und mische sie mit der Sodalösung und darauf mit der des salpetersauren Silbers, endlich thue man noch 33 Th. Kupfervitriol hinzu.

Die große Menge Ammoniak in dieser Dinte, sagt Guiller, ist auf das Vorhandensein des Kupfersalzes berechnet. Man könnte das letztere durch salpetersaures Silber ersetzen, alsdann aber würde eine viel größere Menge desselben erforderlich sein, um der Dinte dieselbe Schwärze wie mit dem Kupfervitriol zu verleihen. Während andere Arten von Zeichnendinte eine schwarzbraune Farbe haben, besitzt diese ein reiches Blau. Man kann die Verhältnißtheile der Ingredienzien bei diesen Dintenarten je nach der zu erzielenden Consistenz, dem Gebrauche, den man von ihnen machen will, oder nach der Art und Qualität des Gewebes, für welches sie bestimmt sind, verändern.

Redwood's Dinte, die allen obigen Anforderungen, die eine Zeichnendinte besitzen sollte, entspricht, wird auf folgende Weise zubereitet:

Man löse 1 Unze salpetersaures Silber und 1½ Unzen krystallisirtes kohlensaures Natron in getrennten Portionen destillirten Wassers auf und mische die Auflösungen; man sammle den sich erzeugenden Niederschlag in einem Trichter, wasche ihn mit destillirtem Wasser und bringe ihn sodann, während er noch feucht ist, in einen Porzellanmörser; darauf thue man 8 Scrupel Weinsteinsäure hinzu und reibe das Ganze so lange, bis das Aufbrausen vorüber ist; sodann setze man eine genügende Quantität Ammoniak hinzu, um das weinsteinsaure Silber aufzulösen, mische 4 Drachmen Orseille, 4 Drachmen weißen Zucker und 12 Unzen fein gepulvertes arabisches Gummi hinzu, und gieße so viel destillirtes Wasser dazu, daß 6 Unzen Mischung entstehen.

Der wesentliche Unterschied zwischen diesen und den gewöhnlichen Dinten ist die Anwendung des weinsteinsauren Salzes statt des salpetersauren Silbers.

Aehnliche Vorschriften gab Reade:

Die erste derselben, die einen Gebrauch der Stahlfedern gestattet, und bei der die damit gemachten Schriftzüge durch Wärme entwickelt werden müssen, bereitet man wie folgt: Man zerreibt salpetersaures Silber mit einer ihm äquivalenten Menge Weinsteinsäure in einem Mörser. Sodann schüttet man Wasser hinzu; es bildet sich dadurch sofort ein krystallinischer Niederschlag von weinsaurem Silber unter Freiwerden von Salpetersäure. Letztere wird sorgfältig durch Hinzusetzung von Ammoniak neutralisirt; man wendet dabei so viel Ammoniak an, als gerade erforderlich ist, um alles weinsaure Silber zu lösen. Gummi, Farbstoff und Wasser werden sodann hinzugesetzt in Quantitäten, die man nach Belieben verändern kann.

Die zweite Art dieser patentirten Dinte wird folgendermaßen hergestellt:

Zu einer Quantität Dinte, die auf die letztbeschriebene Weise bereitet ist, fügt man eine ammoniakalische Goldlösung. Reade hat zu diesem Zwecke den Goldpurpur angewandt, der durch Zersetzung einer Lösung des Goldchlorids oder eines anderen Goldsalzes mit Zinnsalz gebildet wird, ferner Schwefelgold und ein Doppelsalz von Goldchlorid mit Jodammonium. Dieses letzte Salz, welches Reade für neu hält, gewinnt er durch Auflösung von Jod und Ammoniak unter Anwendung der Wärme; dieses Verfahren muß jedoch mit großer Vorsicht angewandt werden, um die Bildung des explodirenden Jodstickstoffs zu verhindern. Die auf diese Weise gewonnene Jodauflösung ist, nach Reade, ein werthvolles Auflösungsmittel für Gold. Bringt man Blattgold in die concentrirte Lösung, so verwandelt es sich in eine schwarze, pulverförmige Substanz, die sich augenblicklich in dem Ueberschuß der Flüssigkeit löst; in verdünnten Lösungen geht die Lösung des Goldes langsamer von Statten. Gießt man einige Tropfen dieser Lösung auf einen Glasscherben, so bilden sie gewöhnlich baumartige, mikroskopische Krystalle, von welchen sich, durch Anwendung der Wärme, das Jod und Ammoniak verflüchtigen, während das metallische Gold dieselbe Form beibehält. Wird nur mäßige Hitze angewandt, so wird nur 1 Aeq. Jod verflüchtigt, während weiße Krystalle von Goldjodür-Ammonium zurückbleiben.

Nach Kindt soll folgende Vorschrift ihrem Zwecke am besten entsprechen:

Man löse 11 Th. salpetersaures Silber in 22 Th. Salmiakgeist. Außerdem löse man 22 Th. krystallisirte Soda in 13 Th. kochendem, destillirtem Wasser, füge 50 Th. arabisches Gummi und 2 Th. Saftgrün hinzu und vermische nach dem Erkalten beide Flüssigkeiten. Die damit beschriebene Leinwand wird so lange dem Licht ausgesetzt oder mit einem heißen Eisen gebügelt, bis die richtige Tiefe der schwarzen Farbe sich zeigt.

Eine purpurrothe Zeichnendinte besteht aus einer Lösung von 1 Drachme Platinchlorid in 2 Unzen destillirtem Wasser. Bevor man damit schreibt, präparirt man die Leinwand mit einer Bausche, die durch Auflösung von 3 Drachmen kohlensaurem Natron und 3 Drachmen arabischem Gummi in 1½ Unzen Wasser besteht, und überfährt nachher die Schriftzüge noch mit einer Feder, die in eine Zinnsalzlösung getaucht ist.

Sympathetische Dinte. Unter sympathetischer Dinte versteht man ein Fluidum, welches, zum Schreiben gebraucht, keine Spur von Farbe auf dem Papiere zurückläßt, das aber, wenn man es der Feuchtigkeit oder Wärme aussetzt, oder wenn es mit einer vegetabilischen oder mineralischen Auflösung überwaschen, oder irgend einer anderen, seiner Natur und chemischen Eigenthümlichkeit angemessenen Wirkung ausgesetzt wird, wieder sichtbar hervortritt, indem die Buchstaben dabei mehr oder weniger deutlich erscheinen.

Ovid erwähnt die Methode des Schreibens mit

frischer Milch; die Schriftzüge wurden durch Bestäuben mit Kohlenpulver oder Ruß sichtbar gemacht. Man wird leicht einsehen, daß man statt der Milch ebensowohl jeden anderen farblosen, zähen Saft nehmen kann, da dieser gleichfalls das daraufgestreute schwarze Pulver festhalten würde. **Plinius**, dies einsehend, empfiehlt den Milchsaft gewisser Pflanzen.

Von allen sympathetischen Dinten ist vielleicht keine bemerkenswerther als eine Auflösung von Bleizucker. Die durch diese Flüssigkeit erzeugten Schriftzeichen werden durch Schwefelwasserstoff — mag es in gasartigem oder flüssigem Zustande angewandt werden — tief schwarz gefärbt. Der Erste, der ein Recept zur Bereitung dieser Dinte gab, scheint **Peter Borel** gewesen zu sein. In einem Werke von ihm, das er im Jahre 1653 und abermals 1657 in Paris drucken ließ, und von welchem mehrere aufeinander folgende Auflagen erschienen, nennt er die Lösung des Schwefelwasserstoffs ein **magnetisches Wasser**, das in einer Entfernung wirkt. Zu jener Zeit wurden Phänomene, deren Ursachen unbekannt waren, und vorzüglich diejenigen, welche ohne irgend eine sichtbare Einwirkung eintraten, magnetischen Einflüssen zugeschrieben. Andere versteckten ihre Unwissenheit hinter dem Namen Sympathie. Das erste Recept zur Bereitung dieser Flüssigkeit unter dem Namen sympathetischer Dinten gab **Le Mort**, und dieser Beiname ist nicht nur in Bezug auf eine Auflösung von Bleizucker beibehalten, sondern auch auf andere Fluida angewandt worden, sobald sie zu demselben Zwecke gebraucht werden.

Eine andere und schönere sympathetische Dinte ist diejenige, die aus Kobalt bereitet wird, deren Schrift in der Kälte verschwindet, aber allemal in einer reichen blauen Farbe wiedererscheint, so oft man sie einem mäßigen Wärmegrade aussetzt. Diese Erfindung, bemerkt **Bergmann**, schreibt man gewöhnlich dem französischen Chemiker **Hellot** zu. Er war in der That der Erste, der sie bekannt machte, aber er war nicht der Entdecker; er gesteht, daß ein deutscher Künstler aus Stolberg ihm zuerst ein rothes Salz zeigte, das, wenn man es der Hitze aussetzte, sich **blau** färbte, und das, wie er ihm versicherte, aus Kobalt mit Königswasser gewonnen wurde. Diese Dinte scheint aber schon früher bekannt gewesen zu sein, denn **Theophrastus Paracelsus** soll schon mit derselben eine Zeichnung angefertigt haben, die das Bild einer Winterlandschaft darstellte, die sich aber durch gelindes Erwärmen in eine mit grünem Laub bedeckte Sommerlandschaft verwandelte.

Schwarze sympathetische Dinte. Man schreibe mit einer Auflösung von Bleizucker oder salpetersaurem Wismuthoxyd und wasche die Schrift mit einer wäßrigen Lösung von Schwefelwasserstoff, welche die Bildung von Schwefelblei im ersten Beispiele, und von Schwefelwismuth im letzten Falle, veranlaßt. Auch kann man Quecksilberchlorid als Dinte gebrauchen; um die Schriftzüge sichtbar zu machen, überwäscht man sie mit einer Zinnsalzlösung, wodurch metallisches Quecksilber in Form von mikroskopisch kleinen grauen Kügelchen abgeschieden wird. Eine sympathetische Dinte, die mit dem gewöhnlichen schwarzen Fluidum identisch ist, besteht aus einer Auflösung von Eisenvitriol, wobei man eine Galläpfeltinctur oder Abkochung als Beize anwendet.

Blaue. Man nehme salpetersaures Kobaltoxyd als Dinte, mit Kleesäure als Beize, wodurch blaues oxalsaures Kobaltoxyd gebildet wird; auch kann man Eisenvitriol zum Schreiben gebrauchen, den man mit Blutlaugensalzlösung überwaschen muß.

Gelbe. Man nehme Antimonchlorid als die Dinte und befeuchte die Schrift mit einer Galläpfel-Abkochung; oder man schreibe die Buchstaben mit etwas basisch essigsaurem Bleioxyd und bringe sie vermittelst Jodwasserstoffsäure zum Vorschein. Eine schwache Lösung von Kupferchlorid giebt gleichfalls eine schöne sympathetische Dinte, die so lange unsichtbar bleibt, bis man sie ein wenig erwärmt hat, worauf die Buchstaben eine schöne gelbe Farbe annehmen, die, wenn das Papier wieder abgekühlt ist, verschwindet.

Grüne sympathetische Dinte besteht aus einer Lösung von Kobaltchlorid mit einer geringen Quantität Nickelsalz. Nach dem Trocknen ist die Schrift nicht sichtbar, sie erscheint aber bei gelindem Erwärmen mit schön grüner Farbe. Nach einer anderen Methode schreibt man mit einer farblosen Lösung von arsensaurem Kali, die Züge erscheinen nach dem Anfeuchten mit salpetersaurem Kupferoxyd schön grün.

Purpurfarbige Schrift wird erzeugt, indem man die mit Goldchlorid ausgeführten Züge mit Zinnsalzlösung befeuchtet, wodurch der bekannte Goldpurpur entsteht. Die Substanzen, welche man entweder an und für sich oder in Verbindung mit anderen anwenden kann, sind ungemein zahlreich; aber sie sind so allgemein bekannt, daß sie einer Beschreibung nicht bedürfen.

Lithographische Schreibdinte. Man gebraucht zwei Arten Dinte in der Lithographie; nämlich diejenige, welche der Lithograph zum Schreiben oder Zeichnen auf dem Papiere gebraucht, mit der Absicht ihrer demnächstigen Uebertragung auf den Stein, und diejenige, welche man anwendet, um Abdrücke auf dem Papiere von gravirten Platten zu nehmen, mit gleicher Absicht wie oben. Die Zusammensetzung der letzteren wird unter den Druckerschwärzen beschrieben werden. Die Schreibdinte besteht aus Stoffen, die in folgendem Verhältnisse gemischt sind: Zu $1\frac{1}{2}$ Unzen Schellack nehme man 2 Unzen Seife, 3 Unzen weißes Wachs und ungefähr 1 Unze Talg; man thue ungefähr 3 Löffel voll von einer starken Lösung Gummisandarach hinzu und färbe sie, wenn sie fertig ist, mit Lampenruß.

Buchdruckerschwärze. Kein Drucker macht heut zu Tage seine Farbe selbst, obgleich sie viele Stoffe hinzuthun, die nach ihrer Ansicht die Farbe oder Qualität verbessern sollen. Die Bereitung ist ein besonderes Geschäft und erfordert ein beträchtliches Capital. Jeder Fabrikant besitzt seine eignen Geheimnisse, sowohl in Bezug auf die Materialien, als auch auf die Bereitung, und nur in Folge langer Erfahrung vermögen die Anfertiger von Druckerschwärze die Bestandtheile so zu wählen und einzutheilen, daß die Farbe den zahlreichen Anforderungen entspricht.

Eigenschaften. Die Buchdruckerschwärze ist in

ihrer Composition weit von der Schreibdinte verschieden. Sie besteht aus einer zarten, glänzenden Masse, die einen gewissen Grad von Zähigkeit besitzt, und die, wenn man sie in dünnen Schichten der Luft aussetzt, vollkommen hart und fest wird. Außer diesen Erforderrnissen, die immer dazu gehören, besitzt sie andere und variirende Eigenschaften, je nach den zahlreichen Zwecken, welchen sie dienen soll. Ihre Bereitung erfordert nicht allein einen ziemlichen Grad von Kenntnissen, sondern auch eine sehr sorgfältige Behandlung. Ihre wichtigste Eigenschaft ist die Dauerhaftigkeit, oder die Fähigkeit erfolgreich dem zerstörenden Einflusse der Zeit zu widerstehen, und zu gleicher Zeit muß sie Glanz und tiefe Schwärze haben. Ebenso darf sie weder zu langsam, noch zu rasch aus dem weichen Zustande in den festen übergehen. Wenn sie zubereitet ist, so vergeht gemeiniglich einige Zeit, bevor man sie gebraucht, und während dieser Zeit darf sie sich auch nicht im mindesten verändern; ja, wenn die Luft ausgeschlossen bleibt, müßte sie jeder Zeitdauer Trotz bieten. Die Erstarrung darf keinenfalls so rasch vor sich gehen, daß sie schon während des Auftragens auf die Lettern ihre Consistenz verändert; auch darf sie keinen unangenehmen Geruch besitzen, welcher durch mangelhafte Fabrikation oder durch eingetretene Fäulniß bewirkt werden kann. Sie darf die weichen, elastischen Walzen nicht angreifen, welche man gebraucht, um sie auf die Typen oder Holzstöcke zu übertragen, die, wenn die Schwärze nicht ein vollkommen unschädliches Präparat ist, einer bedeutenden Abnutzung ausgesetzt sind. Beim Erstarren oder Trocknen der Schwärze dürfen sich keine festen Partikelchen darin ausscheiden, weil diese sowohl die Walzen, als auch namentlich Holzstöcke und Typen ruiniren würden. Aus demselben Grunde hat man namentlich darauf zu achten, daß auch nicht das geringste Sandkörnchen in die Schwärze gelange, weil dieses den größten Schaden an Maschine und Schrift hervorbringen könnte.

Die Ansprüche, welche man an die Qualität der Schwärze zu stellen hat, sind damit noch nicht zu Ende. Nachdem sie gebraucht worden ist, darf sie nur sehr wenig in das Papier eindringen, gerade genug, um ihre Vertilgung ohne Anwendung eines Mittels, das die Oberfläche des letzteren bedeutend angreift, zu verhindern. Sie muß in sehr kurzer Zeit zu einem harten, geruchlosen, unveränderlichen, festen Körper zusammentrocknen.

Die Buchdruckerschwärze muß außerdem einen öligen Charakter haben, sie muß sehr glänzend sein und alle ihre Bestandtheile müssen auf das Innigste gemischt sein. Eine gute Schwärze soll nicht sehr fadenziehend sein; die beste Probe für ihre Consistenz ist aber die Adhäsion, die sie zeigt, wenn man den Finger gegen eine Quantität derselben drückt.

Materialien. Die Bestandtheile zu gewöhnlicher Druckerschwärze sind: gekochtes Leinöl, Harz, und gelegentlich Seife mit verschiedenen Farbstoffen. Eine kurze Beschreibung derselben wird hier am Orte sein.

Leinöl. Man nimmt die beste Qualität und reinigt das Oel dadurch, daß man es mit mäßig verdünnter Schwefelsäure einige Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 100° erhält, wodurch ein Theil der Unreinigkeiten abgeschieden wird. Durch wiederholte Waschung mit Wasser wird der Säureüberschuß fortgenommen. Nach dieser Behandlung ist das Oel blaß und trübe und nach vollendetem Auswaschen ist kaum noch ein Geruch wahrzunehmen. In der Ruhe klärt sich das Oel und nimmt sodann eine blasse Citronenfarbe an. Jetzt trocknet es weit schneller als zuvor.

Das gereinigte Oel wird nun durch Wärme zum Theil verharzt. Zu diesem Zwecke thut man es in große gußeiserne Töpfe und kocht es, bis sich entzündbare Dünste frei entwickeln. Diese werden angezündet und man läßt sie einige Minuten brennen; hierauf werden sie ausgelöscht, indem man einen gut schließenden Deckel auf den Kessel legt. Das Kochen des Oels wird so lange fortgesetzt, bis sich beim Abkühlen eine feste Haut auf seiner Oberfläche bildet, was man erkennen kann, wenn man einen Tropfen auf eine Tafel oder irgend einen kalten Gegenstand fallen läßt. Nach Savage, der eine äußerst wichtige Arbeit über diesen Gegenstand geliefert hat und dessen Schwärze die Preismedaille von der englischen Gesellschaft zur Aufmunterung der Künste erhalten hat, kann das Leinöl, selbst bei lange anhaltendem Kochen, nicht in den Zustand gebracht werden, der zur Bereitung der Schwärze tauglich ist, wenn man es nicht anzündet. Es ist gewiß, daß durch das Kochen und eben erwähnte Anzünden der ursprüngliche Charakter des Oels gänzlich geändert wird. Es ist zuerst trübe und klärt sich, wenn man es einige Zeit ruhig stehen läßt, dann wird es zähe und mehr oder weniger klebrig; es durchdringt nur mit Schwierigkeit Papier, und trocknet weit schneller, als wenn es nicht gebrannt hätte; auch hat es jetzt einen etwas brenzlichen, durchaus nicht unangenehmen Geruch, welcher bald von einer dünnen, der Luft ausgesetzten Schicht verschwindet. Stücke schwach verkohlten Brotes werden von Einigen dem kochenden Oele hinzugefügt, doch ergiebt sich kein wesentlicher Nutzen aus diesem Verfahren.

Außer Leinöl gebraucht man auch noch einige andere Arten trocknender Oele; aber ihre Kostspieligkeit oder andere Gründe verhindern, daß sie zu allgemeiner Annahme kommen. Freilich wird Hanföl von einigen Fabrikanten ziemlich viel angewandt; doch verhindert außer anderen Nachtheilen der unangenehme, fortdauernde Geruch, daß es zu irgend einer anderen Schwärze, als der, die zum Drucke von Zeitungen, Placaten ꝛc. dient, angewandt wird.

Das Harz ist ein Artikel von großer Wichtigkeit bei der Bereitung der Buchdruckerschwärze, da es, wenn man es in Oel auflöst, nachdem letzteres dem Kochen ausgesetzt gewesen ist, dem Fluidum Dichtigkeit verleiht und die Masse eine große Aehnlichkeit mit canadischem Balsam gewinnt. Für viele Arten Schwärze ist die gewöhnliche Qualität des schwarzen Harzes gut genug; einige aber erfordern das blasse, klare, durchsichtige Harz, welches man durch das nochmalige Schmelzen und Klären des Rückstandes der Destillation des Terpentins mit Wasser erhält.

Die Farbstoffe der Druckerschwärze erheischen große Aufmerksamkeit, da sehr viel von ihnen in Bezug auf die Schönheit des Drucks abhängt.

Schwarz. Der allgemein gebräuchliche Stoff zu dieser Farbe ist der Ruß. Es giebt große Gebäude, die nur den Zweck haben, Oel, Naphtha, Theer, Harz, Kohlengas &c. zu brennen, um dieses Schwarz zu erzeugen, welches von den Decken und Wänden der Räume gesammelt wird. Auf die Auswahl des Rußes ist die größte Sorgfalt zu verwenden, da man nur mit einem vorzüglich guten Material eine gute Schwärze herstellen kann. Andere schwarze Substanzen werden gelegentlich auch angewandt. Holzkohle von verschiedenen Arten liefert, wenn sie fein gepulvert und mit den übrigen Bestandtheilen vermischt ist, eine schöne, tief blauschwarze Farbe, die schnell trocknet. Verkohlte Weinreben, Weintrester, Holz von verschiedenen Arten entsprechen diesem Zwecke; dasselbe ist mit Knochenschwarz der Fall. Die braune Farbe, die der Lampenruß besitzt, wird häufig durch das Hinzuthun blauer Stoffe, wie Indigo, Berlinerblau &c., neutralisirt.

Zu rother Buchdruckerfarbe wendet man Carmin, Lack, Cochenille, Mennige, indisches und venetianisches Roth an.

Eine blaue Farbe erhält man durch Berlinerblau, Indigo &c.

Chromgelb und Chromroth, gelber Ocker, Gummigutt und andere Farben liefern eine gelbe Farbe.

Grün erhält man vermittelst Schweinfurtergrün oder durch eine Vereinigung blauer und gelber Farben.

Zu Braun werden gebrannte Sienna, Umbra, Sepia und Mischungen von Roth und Schwarz angewandt.

Darstellung der Druckerfarbe. Bei der Fabrikation der Buchdruckerschwärze wird das Harz in gußeisernen Töpfen oder Kesseln in gebranntem Oele aufgelöst und der hierdurch bereitete Lack wird in das sogenannte Mischgefäß geleitet, welches eine cylindrische Form hat und in dem ein eiserner Rührapparat angebracht ist. Hierauf thut man den schwarzen oder einen anderen färbenden Stoff zu dem heißen Lacke, und das Ganze wird, wenn es gehörig gemischt ist, durch eine am Boden des Gefäßes angebrachte Oeffnung abgeleitet. Die Masse wird sodann sorgfältig gemahlen, indem man sie zwischen zwei harten Steinen von sehr feinem Korn durchgehen läßt. Zuweilen ist ein zweites Mahlen nothwendig, doch kann man dieses vermeiden, wenn man darauf achtet, daß der Harzlack und das Oel klar sind und daß sich das Schwarz in feinem Zustande befinde. Die Verhältnißtheile und Beschaffenheit der verschiedenen Bestandtheile variiren beträchtlich, und es gehört lange Erfahrung dazu, bevor man eine Schwärze herstellen kann, die jedem Zwecke entspricht. Das Oel muß in einigen Fällen durch das Brennen zäher gemacht werden als in anderen; zuweilen muß man die Quantität oder Art des Harzes verändern, oder es sind vielleicht verschiedene Verhältnißtheile der Farbe erforderlich. Zeitungen, die durch Dampfkraft gedruckt werden, erfordern eine Schwärze von geringerer Substanz, als diejenige ist, die zum Bücherdruck verwendet wird, die ziemlich steif sein muß. Zu Holzschnitten muß die Schwärze nicht allein steif, sondern auch sehr schön sein. Die Qualität des Materials, auf welchem die Schwärze zur Anwendung kommen soll, liefert gleichfalls einen Maßstab in dieser Sache: dünnes Papier bedarf einer weichen Schwärze, die einen deutlichen Abdruck macht und nicht zu zähe ist. Ein schönes, starkes Papier im Gegentheil verlangt eine steifere und zähere Schwärze, und da das Harz diese zwei Erfordernisse ausfüllt, so verleiht es großentheils den Glanz, und durch dieses Mittel werden die vollkommensten und glänzendsten Erfolge erzielt.

Ure giebt nachstehende Anweisungen zur Bereitung der Druckerschwärze:

Zu 15 Pfd. Leinöl, die, wie oben erwähnt ist, gebrannt und gekocht sein müssen, bis eine Quantität derselben, die vermittelst eines Spatels aus dem Topfe genommen und abgekühlt wird, sich zwischen den Fingern in Fäden von ungefähr 1 Zoll Länge ziehen läßt, thue man 6 Pfd. Harz. Ist dies aufgelöst, so werden 28 Unzen trockner brauner Seife der besten Qualität in Stücke geschnitten, allmälig hinzugethan, denn das damit verbundene Wasser erzeugt eine heftige Aufwallung. Sowohl die Seife, als auch das Harz werden gut umgerührt, und dann wird das Ganze einige Minuten erhitzt, $2\frac{1}{2}$ Unzen sowohl von gemahlenem Indigo als Berlinerblau zusammen mit $7\frac{1}{2}$ Pfd. bestem Kienruß werden in eine irdene Pfanne geschüttet, die groß genug ist, die ganze Druckerschwärze aufzunehmen, und hierauf wird der warme Lack nach und nach hinzugefügt, indem man sorgfältig umrührt, um eine vollständige Incorporation aller Bestandtheile zu erzeugen. Schließlich wird die Mischung zu einem glatten, gleichmäßigen Teige gemahlen.

Auch die folgenden Vorschriften sollen eine gute Schwärze liefern.

1) Man löse eine geringe Quantität schwarzes Harz oder geschmolzenen Bernstein in 30 Pfd. schönem alten Leinöl auf, das zu einem dicken Lacke gekocht und abgekühlt ist; die Mischung lasse man einige Monate stehen, so daß sich alle Unreinigkeiten absetzen; dann thue man den besten Lampenruß hinzu und mahle die Masse sorgfältig.

2) 100 Pfd. Nuß- oder Leinöl werden so lange gekocht und zeitweilig entzündet, bis $\frac{1}{8}$ des Gewichts verdampft ist; man thut 2 Pfd. grobes Brot und einige Zwiebeln hinein, um das Oel vom Schmutz zu reinigen. 30 oder 35 Pfd. Terpentin werden für sich gekocht, bis, wenn der Rückstand auf Papier abgekühlt ist, er rein, ohne zu bröckeln, abbricht. Das erstere wird beinahe kalt zu dem letzteren gegossen und wohl vermischt. Hierauf wird die Masse wiederum gekocht und eine genügende Quantität Lampenruß dazugeschüttet.

1 Pfd. Druckerschwärze kann man nach folgendem Recepte Savage's herstellen:

Copaivabalsam 9 Unzen, Lampenruß 3 Unzen, Indigo und Berlinerblau zusammen in gleichen Theilen gemahlen $1\frac{1}{4}$ Unzen, indisch Roth $\frac{3}{4}$ Unzen, trockne gelbe Harzseife 3 Unzen; diese Mischung muß vermittelst einer Marmorplatte und Reibkeule fein gemahlen werden.

Bird nahm ein Patent für ein Ersatzmittel des Rußes, welches er in einem bituminösen Schiefer von Merionethshire gefunden zu haben glaubte. Dieses Mineral wird durch Waschen von Gangart befreit, wobei es sich in einen schwarzen Schlamm verwandelt, der zu einem feinen, zarten Pulver austrocknet. Dieses hat folgende Zusammensetzung:

	In 100 Theilen.
Kieselsäure	46
Thonerde	42
Kohlige Substanz	12
	100

Die Bereitung der Druckerschwärze mit diesen Stoffen stimmt in anderer Rücksicht mit der gewöhnlichen Methode überein.

Im Jahre 1854 erhielt Thomas de la Rue ein Patent, wodurch Glycerin als ein Mittel zur Bereitung der Schwärze, die besonders zu Banknoten und anderen ähnlichen Documenten geeignet ist, gebraucht wird. Zu diesem Ende macht er einen Niederschlag von Campescheholz und vegetabilischen Substanzen, die zur Erzeugung färbender Stoffe geeignet sind, und zermahlt sie mit Glycerin zu der Consistenz gewöhnlicher Druckerschwärze. Die Anwendung des Glycerins ist aber jedenfalls nicht zweckmäßig, da die damit bereitete Farbe in Wasser löslich ist und sich ohne Schwierigkeit von dem Papiere abwaschen läßt.

Auch Reade nahm Patente zur Darstellung von Druckerschwärze und Druckfarbe.

Er beschreibt verschiedene Arten von blauer Druckerfarbe; die eine wird bereitet, indem man auflösbares Berlinerblau nimmt, das man bei der Fabrikation seiner blauen Schreibdinte erhält, und es mit Oel anreibt, oder indem man mit Oel den durch die Verdunstung seiner blauen Dinte erhaltenen Niederschlag zerreibt.

Zu der zweiten Art blauer Druckfarbe bereitet er das lösliche Berlinerblau mit Brom statt mit Jod und zertheilt es in Oel.

Seine erste Druckerschwärze wird auf gleiche Weise wie seine schwarze Schreibdinte hergestellt.

Eine zweite Art schwarzer Druckerfarbe wird bereitet, indem man Späne von Campescheholz kocht — wofür man auch einen Extract aus Campescheholz nehmen kann — oder andere Farbhölzer, welche Farbstoff und Gerbstoff enthalten, mit so viel Eisen- oder Kupfervitriol, daß sie ungefähr dem doppelten Gewichte des Gerbstoffes gleich sind, der in dem angewandten Holze oder Extracte enthalten ist; auf diese Weise erhält man einen schwarzen oder blauschwarzen Niederschlag, dessen blaue Farbe man, wenn es sein soll, durch Hinzusetzung einer größeren oder geringeren Quantität von doppeltchromsaurem Kali erhöht. Das Ganze wird schließlich mit Oel abgerieben, und ein wenig Lampenruß oder ein anderer schwarz färbender Stoff, der gewöhnlich bei der Bereitung der Druckerschwärze angewandt wird, hinzugefügt.

Lithographische Druckerschwärze. Die Zusammensetzung lithographischer Schreibdinte ist bereits mitgetheilt worden. Die, welche angewandt wird, um Abdrücke auf das Papier von gravirten Platten zu machen, mit Rücksicht auf ihre Uebertragung auf den Stein, kann folgendermaßen bereitet werden: Talg, Wachs und Seife, von jedem 4 Unzen, Schellack 3 Unzen, Mastix 2 Unzen, wozu man Lampenruß thut, um es zu färben.

Stohmann.

Dünger.

Dünger. Die Nährstoffe der Pflanzen, welche dem Felde gegeben werden müssen, um seine Fruchtbarkeit zu erhalten oder zu vermehren, bezeichnet man mit dem Namen Dünger und faßt in diesem Collectivbegriff eine Reihe der verschiedensten Stoffe zusammen. In früheren Zeiten kannte man keinen anderen Dünger, als den in der Wirthschaft selbst producirten, den Stallmist. Jetzt werden dagegen zur Düngung die verschiedensten Körper verwandt, welche uns theils die Natur fertig bereitet liefert, theils aber einer besonderen Aufbereitung durch chemische Fabrikation bedürfen. Damit ist der Dünger in die chemische Technik eingetreten, zahlreiche Fabriken bestehen bereits, welche dem Landwirthe die unentbehrlichen Stoffe seines Bestehens liefern, und es steht zu erwarten, daß die Düngerindustrie sich von Jahr zu Jahr in immer größeren Dimensionen entfalten wird. Die Beschreibung der Fabrikation der Düngstoffe kann daher in einem chemisch-technischen Werke nicht mehr fehlen. Um sie aber nutzbringend zu machen, ist es erforderlich, die allgemeinen Grundzüge der Lehre von der Ernährung der Pflanzen, sowie das Verhalten der Nährstoffe der Pflanzen in dem und gegen den Boden vorauszuschicken und endlich die Stoffe zu berücksichtigen, welche die Natur uns als Rohproducte der Fabrikation liefert.

Die früheren Begriffe über die Ernährung der Pflanzen. So lange die Landwirthschaft besteht, hat man gewußt, daß man düngen müsse. Die alten Griechen und Römer kannten die Verwendung der Excremente der Menschen und Thiere. Alle Völker, zu denen der Ackerbau kam, lernten sehr bald den Werth dieser Auswurfstoffe schätzen. Der Boden hat die Fähigkeit, Pflanzen der mannigfachsten Art zu erzeugen; durch die Düngung wird diese Fähigkeit gesteigert, durch Fehlen des Düngers vermindert. Durch wiederholte Benutzung wird die Kraft des Bodens, Pflanzen in reichlichem Maße zu produciren, erschöpft, durch Ruhe kann diese Kraft wieder hergestellt werden.

Dieses waren die Begriffe, welche selbst noch in den ersten Decennien dieses Jahrhunderts die in der Landwirthschaft allgemein gültigen waren. Und hiernach wurde gewirthschaftet. Dem Boden wurden meistens mehrere auf einander folgende Körnerernten entnommen und darauf gab man ihm Ruhe, um sich zu neuer Kraft zu stärken. Diese Ruhe des Bodens wurde als Brache bezeichnet.

In der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde die Brache dahin abgeändert, daß man zwar keine Halmfrucht während dieser Periode baute, aber statt dessen eine andere Pflanze, den Klee, einschob. Schubart von Kleefeld war es, welcher den Kleebau einführte und dadurch ein unermeßliches, unbenutzt liegendes Areal productiv machte. Es wurde dadurch möglich, eine weit größere Menge von Vieh zu halten, dieses besser zu nähren wie sonst und mithin für die Menschen Nahrung zu schaffen auf Flächen, die der Ruhe bedurften.

Ein Fortschritt in der praktischen Landwirthschaft, von unberechenbaren Folgen, der wohl erkannt und gewürdigt wurde!

Die Beobachtung, daß nach dem Klee in den meisten Fällen die Winterfrüchte eben so gut und zum Theil besser als nach reiner Brache gediehen, wurde die Ursache, den Klee als eine bodenbereichernde Pflanze zu betrachten.

Da man aber fand, daß die Kleepflanze nach wenigen Jahren auf demselben Felde nicht mehr lohnende Erträge hervorbrachte, so bezeichnete man das Feld als kleemüde und gab ihm einige Jahre Ruhe, um es wieder kleefähig zu machen. Während dieser Ruhe wurden Halmfrüchte gebaut und die Brache während der Kleemüdigkeit zum Anbau von Blattfrüchten, Erbsen, Bohnen, Wicken, Rüben, Kartoffeln benutzt, welche durch ihre Beschattung den Boden ebenfalls bereichern sollten.

So entstand nach und nach der Fruchtwechsel, welcher jetzt die sogenannte Dreifelderwirthschaft mit Kornbau und reiner Brache fast ganz verdrängt hat und entweder an gewisse Systeme gebunden durchgeführt oder frei betrieben wird: in letzterem Falle im regelmäßigen Wechsel von Halm- und Blattfrucht, mit periodisch wiederkehrendem Kleebau.

Der vermehrte Anbau von Blattfrüchten ermöglichte eine weit ausgedehntere Viehhaltung und eine verbesserte Ernährung der Thiere. Statt daß man früher die Thiere während des Frühlings auf Aenger, Triften und Weiden, während des Sommers auf Stoppelfelder anwies und sie im Winter vorzugsweise auf Strohration setzte, konnte man jetzt ihnen ein reichliches Futter während des ganzen Jahres geben, konnte die Viehstände bedeutend vermehren und war im Stande, alles Großvieh während des ganzen Jahres im Stalle zu halten. Während beim früheren Weidegange die größte Masse der Excremente der Thiere auf Wegen und Triften verzettelt wurde, war jetzt die Möglichkeit gegeben, Alles zusammenzuhalten und jeden Verlust auszuschließen.

Die vermehrte Mistproduction machte eine verstärkte Düngung möglich. Was aber der Mist sei, wodurch er auf das Wachsthum der Pflanzen einwirke, wie er die Vegetation befördere, davon hatte man im Anfange dieses Jahrhunderts noch kaum eine Ahnung.

In den Schriften von Bernard Palissy (lebte von 1499 bis 1589) findet sich die Behauptung: der Dünger verbessere nur durch seinen Gehalt an löslichen Salzen den Boden, der Boden werde durch den fortgesetzten Anbau von Feldfrüchten unbrauchbar, weil diese ihm so viel lösliche Salze entziehen, daß schließlich keine mehr darin zurückbleiben (Kopp, Geschichte der Chemie 2, 128). Nach dem Wortlaut dieser Erklärung könnte man versucht sein, Palissy als den Schöpfer der jetzt gültigen Lehren zu erkennen; doch kann er bei dem damaligen Standpunkt der Wissenschaft und bei der völligen Unbekanntschaft der Salze hierauf keinen Anspruch machen. Der citirte Satz bedeutet nicht viel mehr, als daß er die Jauche für den wichtigsten Bestandtheil des Stallmistes erkannte.

Erst am Ende des vorigen Jahrhunderts begannen die exacten Forschungen im Gebiete des chemischen Theils der Pflanzenphysiologie. Es sind hier die Namen Priestley, Sennebier, Saussure, Davy, Ingenhouß, Chaptal, später Hermbstädt, Einhof, Schübler, Sprengel zu nennen, welche bis zum Ende des dritten Decenniums dieses Jahrhunderts thätig waren.

Saussure hatte erkannt, daß die Pflanzen im Stande seien, die Kohlensäure zu zerlegen und aus ihrem Kohlenstoff die organischen und organisirten Gebilde zu schaffen. Er gab zu, daß den wildwachsenden Pflanzen keine andere Quelle der Kohlensäure fließe, als die in der Atmosphäre enthaltene. Zu einer Massenproduction, wie wir sie für unsere Culturgewächse gebrauchen, reiche aber diese bei weitem nicht aus; unsere Getreide- und Futterpflanzen seien genöthigt, den Kohlenstoff in einer concentrirteren Form aufzunehmen. Ihnen werde der Kohlenstoff in complexen Verbindungen zugeführt, welche sich im Boden aus dem Stallmiste erzeugten. Diese Verbindungen bezeichnete man mit dem Collectivnamen Humus und isolirte daraus im Laufe der Zeit eine Reihe von Substanzen, von Bestandtheilen des Humus, welche mit den Namen „Huminsäure, Ulmin, Humuskohle, Humin" belegt wurden. Dieser Humus, oder die in Fäulniß begriffene organische Substanz des Stallmistes, war, nach den Begriffen der damaligen Zeit, der Ernährer der Pflanzen. Je höher der Gehalt des Bodens an dieser organischen Substanz gesteigert wurde, um so höher sei seine Fruchtbarkeit, je mehr Mist in den Boden gebracht wurde, um so mehr Humus könne sich bilden.

Aus dem steten Vorkommen gewisser unorganischer Stoffe in den Pflanzen schloß Sprengel auf die Wichtigkeit der mineralischen Stoffe. Die wenigen Analysen, welche ihm bekannt waren, waren nach Methoden ausgeführt, welche keine richtigen Resultate zuließen, seine Kenntniß der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen ließ keine Verallgemeinerung seiner Lehre zu, dagegen zieht sich noch der Humus durch alle seine Werke.

Die Lehren Liebig's über die Ernährung der Pflanzen. So standen im Wesentlichen die Kenntnisse in Bezug auf die Ernährungsbedingungen der Pflanzen vor dem Jahre 1840. Denen stellte Liebig seine diametral entgegengesetzten gegenüber. Seine damals ausgesprochene und seitdem consequent verfochtene Lehre faßt er selbst (Agriculturchemie 7. Aufl. I, 14) in folgende Worte zusammen:

„Die Nahrungsmittel aller grünen Gewächse sind unorganische oder Mineralsubstanzen."

„Die Pflanze lebt von Kohlensäure, Ammoniak (Salpetersäure), Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure,

Kieselsäure, Kalk, Bittererde, Kali (Natron), Eisen; manche bedürfen Kochsalz.

„Zwischen allen Bestandtheilen der Erde, des Wassers und der Luft, welche Theil nehmen an dem Leben der Pflanzen, zwischen allen Theilen der Pflanze und des Thieres und seiner Theile besteht ein Zusammenhang, so zwar, daß wenn in der ganzen Kette von Ursachen, welche den Uebergang des unorganischen Stoffes zu einem Träger der organischen Thätigkeit vermitteln, ein einziger Ring fehlt, die Pflanze oder das Thier nicht sein kann."

„Der Mist, die Excremente der Menschen und Thiere wirken nicht durch ihre organischen Elemente auf das Pflanzenleben ein, sondern indirect durch die Producte ihres Fäulniß- und Verwesungsprocesses, in Folge also des Ueberganges ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure und ihres Stickstoffs in Ammoniak (oder Salpetersäure). Der organische Dünger, welcher aus Theilen oder Ueberresten von Pflanzen und Thieren besteht, läßt sich demnach ersetzen durch die unorganischen Verbindungen, in welche er in dem Boden zerfällt."

Die Lehre vom Humus war damit vollständig zu Boden geworfen. Der Humus als organische Verbindung hatte seine Bedeutung für die Ernährung der Pflanzen verloren. Daß wirklich Pflanzen mit Ausschluß aller humosen Körper gezogen werden können, daß die Pflanzen ihren Gesammtbedarf an Kohlenstoff aus der gasförmigen Kohlensäure der Atmosphäre nehmen können, wurde zuerst experimentel bewiesen durch die classischen Arbeiten von Wichmann und Polstorf. Sie bauten ihre Pflanzen in Boden, in dem durch Glühen jede Spur von organischer Materie zerstört war und welcher nur unorganische Stoffe enthielt. Der Beweis dafür, daß, selbst mit vollständigem Ausschluß des Bodens und nur bei Zuführung der in der Asche der Pflanzen enthaltenen unorganischen Verbindungen, Pflanzen bis zur höchsten Entwickelung gebracht werden können, wurde zuerst durch die Vegetationsversuche von Knop, Stohmann und Sachs geführt.

Die Kohlensäure wird von den Pflanzen durch die Blätter und unzweifelhaft auch durch die Wurzeln, durch letztere in Wasser gelöst, aufgesogen. Sie wird in den Pflanzen zersetzt und unter Mitwirkung und Theilnahme von Wasser und anderen organischen Verbindungen in organisirte Materie, in Zellsubstanz, in Stärke, Gummi, Zucker, Fett, organische Säuren 2c. verwandelt. In welcher Reihenfolge und mit welchen Zwischenstufen diese entstehen, ist bislang noch nicht bekannt und bleibt ein ergiebiges Feld für weitere Forschungen.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen werden aus dem Ammoniak gebildet. Das Ammoniak erleidet im Boden eine rasche Verbrennung und verwandelt sich dabei in Salpetersäure. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Pflanzen wenigstens den größten Theil ihrer Stickstoffnahrung in Form von salpetersauren Salzen aufnehmen. Diese können nur durch die Wurzeln in die Pflanzen gelangen. Wie weit die Blätter an der Absorption des atmosphärischen Ammoniaks betheiligt sind, ist noch nicht genügend aufgehellt. Sicher weiß man, daß den Cerealien kein Ammoniak durch die Blätter zugeführt wird, bei den Leguminosen, namentlich beim Klee, scheint jedoch auch der oberirdische Theil der Pflanzen an der Aufnahme des Ammoniaks betheiligt zu sein.

Das im Boden enthaltene Ammoniak kommt aus der Atmosphäre. Jeder Thau, jeder Regenguß, jeder Schnee bringt Ammoniak aus der Luft in den Boden. Die im Boden faulenden und verwesenden Wurzelreste früherer Pflanzengenerationen liefern den folgenden Stickstoffnahrung. Der in den Boden zurückkommende Stallmist kann bei richtiger Behandlung den weitaus größten Theil des Stickstoffs der vorigen Ernte wieder dem Boden zuführen.

Durch die ununterbrochen vor sich gehende Verdunstung von Wasser wird in der Ackerkrume aus dem Stickstoff der Luft salpetrigsaures Ammoniak gebildet. Wenn bei der Verdunstung des Wassers auch nur geringe Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak entstehen, so daß sie sich leicht der Beobachtung entziehen, so muß doch bei einem Processe, der niemals zu Ende kommt, sondern ununterbrochen, wiewohl mit verschiedener Energie, verläuft, eine ungemein große Menge von dieser Ammoniakverbindung sich bilden.

Nach ihrem atmosphärischen Ursprung sind Kohlensäure, Ammoniak und Wasser als atmosphärische Nährstoffe der Pflanzen bezeichnet. Aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen die organischen und organisirten Theile der Pflanzen. In die unorganischen Verbindungen Kohlensäure, Ammoniak und Wasser müssen sie wieder übergeführt werden, wenn sie von Neuem als Pflanzenernährer dienen sollen.

Der bei weitem größte Theil der Pflanzenmasse besteht aus organischer Substanz. Verbrennt man aber eine Pflanze, so bleibt eine gewisse Menge von Asche zurück. Jeder Theil der Pflanze, von der Wurzelspitze bis zur Blüthe, von der äußersten Rindenschicht bis in das innerste Mark, hinterläßt beim Verbrennen Asche. Untersucht man die Asche, so findet man in allen Pflanzen ohne Ausnahme Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und fast überall Chlor. Qualitativ lassen diese Stoffe sich in allen Pflanzenaschen nachweisen, quantitativ ist aber die Mischung derselben sehr verschieden.

Keine Pflanze kann zur Entwicklung kommen, wenn nicht neben den atmosphärischen Stoffen auch die Aschenbestandtheile zugegen sind. Die Umwandlung der Kohlensäure und des Ammoniaks, oder der Salpetersäure in organische Substanz durch die Pflanze, ist demnach durch die Gegenwart der Aschenbestandtheile bedingt.

Man kann durch einen einfachen Versuch sich leicht von der Richtigkeit des Gesagten überzeugen. Läßt man ein Samenkorn in reinem Wasser keimen, so wird sich anfangs ein kräftiges Pflänzchen entwickeln. Im Samenkorn ist eine genügende Menge der Aschenbestandtheile enthalten, um das erste Aufleben zu ermöglichen. Nach kurzer Zeit kommt jedoch die Vegetation ins Stocken, die zuerst gebildeten Blätter sterben ab und hinterlassen dann nur ein Minimum von Asche. Bei ihrem Absterben sind diese Aschenbestandtheile in neue Blattkeime gewandert und machen hier das Hervorbrechen einiger neuer Organe möglich. Bald reichen diese Stoffe nicht mehr aus, die Pflanze muß zu Grunde gehen.

Das Gewicht der Pflanze, verglichen mit dem Ge-

wichte des Samenkorns, hat sich erhöhet. Beim Verbrennen der Pflanze bleibt aber nicht mehr Asche zurück, als bereits im Samenkorn vorhanden war. Es konnte eine Production von Pflanzensubstanz stattfinden, so lange die Nährstoffe beweglich waren; durch jedes absterbende Blättchen wurde der Circulation ein Theil der Nährstoffe entzogen und so ward der Untergang der Pflanze unvermeidlich.

Die Aschenbestandtheile sind daher nicht zufällige Gemengtheile, sie sind wesentliche Nährstoffe der Pflanzen.

Zur Unterscheidung von den atmosphärischen hat man sie mineralische Nährstoffe der Pflanzen genannt. Sie entstammen dem Boden und werden den den Boden bildenden Zersetzungsproducten der Mineralien entnommen.

Die mineralischen Nährstoffe der Pflanzen stehen zu den atmosphärischen in engster Beziehung. Ebenso wenig wie eine Ernährung bei Ausschluß der Mineralien möglich ist, ist sie es, wenn man den Pflanzen die atmosphärischen Stoffe entzieht. Es ist selbstverständlich, daß keine organische Substanz sich bilden kann, wenn kein Kohlenstoff (Kohlensäure) zu der Pflanze kommen kann. Aehnlich verhalten sich die meisten Pflanzen in Bezug auf den Stickstoff (Ammoniak, Salpetersäure).

Läßt man Pflanzen in unfruchtbaren Medien, Sand, Wasser keimen und giebt ihnen genügende Mengen der mineralischen Nährstoffe, so findet nur äußerst geringe Pflanzenproduction Statt. Sobald aber Ammoniak, Salpetersäure zugeführt wird, belebt sich die Vegetation und es bilden sich kräftige Pflanzen. Es ist oben erwähnt, daß die Kleepflanze möglicher Weise im Stande sei, durch ihre Blätter Ammoniak aus der Atmosphäre aufzunehmen. Es gründet sich diese Ansicht auf einen höchst interessanten Versuch. Eine einjährige Kleepflanze, von der nur die ersten Blättchen entwickelt waren, wurde im Frühjahr aus der Erde genommen und deren Pfahlwurzel auf etwa 6 Zoll Länge abgestochen. In reines Brunnenwasser gesetzt, entwickelte sich diese Pflanze bis zur Production einer Masse von Blättern und zahlreichen Blüthen. Offenbar waren in dem verbleibenden Wurzelfragmente während der Vegetationsperiode des ersten Jahres so viel Mineralstoffe aufgespeichert, daß diese hinreichten, um dem Bedarf der Blätter und Blüthen zu genügen. Zur Erzeugung der stickstoffreichen Blätter konnte aber unmöglich der Stickstoffgehalt der Wurzel ausreichen. Es muß mithin gefolgert werden, daß die Kleepflanze ebenso gut fähig ist, Ammoniak aus der Atmosphäre aufzunehmen, wie Kohlensäure.

Die Ausbildung der Pflanzen ist an das gleichzeitige Vorhandensein der atmosphärischen und mineralischen Nährstoffe gebunden. Es müssen aber auch zugleich alle mineralischen Nährstoffe in aufnahmsfähigem Zustande im Bereich der Wurzeln vorhanden sein. Fehlt einer derselben, so sind die übrigen wirkungslos, sind alle in entsprechender Menge vorhanden, so ist die größte Massenproduction möglich; der Nährstoff, welcher sich in geringster Menge findet, bedingt die Größe der Production. Die Summe der Nährstoffe ist, wie Liebig sich ausdrückt, einer Kette vergleichbar, deren Stärke von der Stärke des schwächsten Ringes abhängig ist.

Fassen wir hiernach die wirkliche Bedeutung des Humus und den Grund seiner günstigen chemischen Einwirkung näher ins Auge. Der Humus ist das Verwesungs- und Fäulnißproduct aller in den Boden gekommenen organischen Stoffe. Je nachdem die Zersetzungsprocesse dieser Körper weiter fortgeschritten sind, wird der Humus eine andere Beschaffenheit haben, werden sich andere Verbindungen daraus abscheiden lassen. Er ist in steter Veränderung, in steter Wandelung begriffen; der Humus, welcher heute im Boden vorhanden ist, ist morgen und nach kurzer Zeit schon ein ganz anderer. Es ist daher ein müßiges Unternehmen, vergebliche Mühe, aus dem Humus bestimmte Verbindungen abscheiden zu wollen. Bei der Bildung des Humus durch die Zersetzung der organischen Substanz, Wurzelreste, Stalldünger, wird ein Theil des Kohlenstoffs in Kohlensäure verwandelt, der Stickstoff liefert Ammoniak, resp. Salpetersäure. Diese Kohlensäure, dieses Ammoniak, dient zur Ernährung der Pflanzen. Die Kohlensäure wirkt zersetzend auf die mineralischen Bestandtheile des Bodens und führt diese dadurch den Pflanzen zu. Ein anderer Theil des Kohlenstoffs gelangt nur sehr langsam zur Verbrennung, zur Verwandlung in Kohlensäure und wird als schwarze organische Substanz, als eigentlicher Humus abgeschieden, der aber auch allmälig sich in gasförmige Nährstoffe der Pflanzen auflöst. Durch diese Einlagerung von voluminöser organischer Substanz wird auf viele Bodenarten eine sehr günstige Wirkung geäußert. Schwere thonige Boden werden gelockert und dem Zutritt der Luft zugänglich gemacht. Leichte sandige Boden bekommen dadurch eine gewisse Festigkeit und das Vermögen, Feuchtigkeit länger zurückzuhalten. Die dunklere Färbung wirkt günstig auf die Erwärmung des Bodens.

Da der Humus aus Resten von Pflanzensubstanz entsteht und da alle Pflanzensubstanz eine gewisse Menge der mineralischen Nährstoffe enthält, so müssen diese durch die Zersetzung in Freiheit gesetzt werden und neuen Pflanzengenerationen zu Gute kommen.

Der Humus als solcher ist daher kein Ernährer der Pflanzen: nur die bei seiner Bildung und seiner Zersetzung auftretenden Producte bedingen die Entstehung der Pflanzen und die Verbesserung des Bodens. So wichtig wie die Gegenwart des Humus im Boden für die landwirthschaftliche Praxis aus den angeführten Gründen ist, so kann man doch niemals sagen, daß die Pflanzen vom Humus leben; seine Wirkung ist nur eine indirecte.

Der Boden. Seine Entstehung. Der Boden, die Ackererde, hat nirgend präformirt existirt. Er ist das Product der Zerstörung der festen Gesteine. Die Gebirgsmassen, welche sich an der Oberfläche der Erde erheben, werden durch den Zahn der Zeit zernagt, sie zerfallen zu Staub. Das Wasser, welches in ihre kleinsten Spalten und Poren eindringt, gefriert im Winter, durch die dabei stattfindende Expansion werden die Spalten erweitert, die Steine zertrümmert. In die dadurch vergrößerte Oberfläche, in die vermehrte Lockerung dringt im folgenden Winter mehr Wasser ein, die mechanische Zerstörung nimmt ihren raschen Fortgang. Der Sauerstoff

der Luft wirkt oxydirend auf gewisse Bestandtheile der Gesteine ein und verwandelt die festen Massen in lockere, pulvrige Aggregate. Die Kohlensäure und das Wasser lösen andere Stoffe und veranlassen so schließlich das vollständige Zerbröckeln der vorher festen, steinharten Massen. Diese Vorgänge faßt man mit dem Namen der **Verwitterung** zusammen.

Die verwitterten Schichten bleiben nicht auf der Stelle liegen, wo sie entstanden sind. Durch Regengüsse, durch aufthauende Schneemassen werden sie fortgeführt und lagern sich ihrer Schwere nach in verschiedenen Schichten in der Ebene ab. Die Quellen, die Bäche, die Flüsse reißen Theile ihrer Ufer fort, setzen sie an anderen Stellen wieder ab. Das Flußwasser, das Meerwasser führt Myriaden von kleinen lebenden Wesen, deren Untergang Ablagerungen ihrer Verwesungsproducte schafft. Beim jedesmaligen Zusammentreffen des süßen Wassers mit dem Salzwasser sterben Millionen von Geschlechtern und alle diese schaffen neuen Boden für neues Leben der Pflanzen, für die Ernährung von Menschen und Thieren.

Je nach dem Ursprung, welchem die Verwitterungsproducte ihr Entstehen verdanken, je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit, wird der daraus entstandene Boden verschieden sein. Aus zerstörtem Granit, Basalt, Porphyr werden Thonablagerungen entstehen, die je nach der größeren oder geringeren Beimengung der schwerer zersetzbaren Gemengtheile dieser Gebirgsmassen mehr oder weniger lehmartig oder sandig sind. An anderen Orten werden sich die zerstörten Sandmassen von Quarz und Granitfelsen ablagern. Der Sandstein giebt einen festen schweren Sand. Der Muschelkalk den Kalkboden. Der Keuper einen milden thonigen Boden. Selten oder nie findet man aber Bodenarten, denen ihre Entstehung aus einer bestimmten Gebirgsart mit irgend welcher Sicherheit nachzuweisen ist. Auf der Reise von ihrem Entstehungsorte bis zu ihrer Lagerstelle sind sie mit den mannigfachsten, verschiedenartigsten anderen Verwitterungsproducten gemischt und enthalten gerade durch diese Mischung alle die Bestandtheile, deren der Boden, welchen sie bilden, bedarf, um pflanzenproductionsfähig zu werden.

Je nach dem Vorwalten der Verwitterungsproducte dieser oder jener Gebirgsart wird der gebildete Boden mehr oder weniger von den einzelnen Bestandtheilen, von den Pflanzennährstoffen enthalten. Dieser Boden wird kalkreich, jener kalkarm sein, dieser wird größere Mengen von Kali, jener größere Mengen von Phosphorsäure enthalten, wie ein anderer. Da aber, wie oben gezeigt ist, die Fruchtbarkeit, die Ertragsfähigkeit des Bodens abhängig ist von dem Nährstoff, welcher in geringster Menge darin vorhanden ist, so kann der größte Reichthum z. B. an Kalk, nichts nützen, wenn nicht zugleich Kali, Phosphorsäure ꝛc. genügend vertreten sind, und ebenso würde eine große Menge von Kali, von Phosphorsäure nichts nützen, wenn nicht zugleich Kalk ꝛc. da sind.

Eigenschaften des Bodens. Die bloße Anwesenheit der Nährstoffe der Pflanzen genügt nicht, um einen Boden fruchtbar zu machen, selbst dann nicht, wenn ihre Quantität hinreichend wäre, um tausenden von Ernten genügen zu können. Man kann daher aus der qualitativen und quantitativen Nachweisung der Pflanzennährstoffe keinen Schluß auf die Fruchtbarkeit des Bodens ziehen.

Die Pflanzennährstoffe müssen in solcher **Form** im Boden enthalten sein, daß sie von den Pflanzen assimilirt werden können. Dieses ist nur dann möglich, wenn sie, oder wenigstens eine genügende Menge derselben, im höchsten Grade der Vertheilung und durch die Verwitterung so zersetzt sind, daß die Pflanzenwurzeln sie unmittelbar aufnehmen können.

Der Boden hat die Eigenschaft, die wichtigsten der Nährstoffe: Phosphorsäure, Kali, Ammoniak, Kieselsäure, wenn sie in wäßriger Lösung vorhanden sind, aus ihren Lösungen abzuscheiden und sie in unlösliche Form überzuführen. Der Art, daß wenn man eine Lösung von Phosphorsäure durch einen Boden filtrirt, keine Spur von Phosphorsäure im Filtrat sich mehr nachweisen läßt, sobald eine genügende Menge von Erde vorhanden ist. Diese Eigenschaft, die **Absorptionsfähigkeit**, ist verschieden bei einem jeden Boden.

Die Absorptionsfähigkeit des Bodens ist von allergrößter Wichtigkeit für die Erhaltung der Fruchtbarkeit der Felder. In dem Verlauf der Verwitterung werden die Bestandtheile der Ackerkrume in Wasser löslich. Alles, was nicht unmittelbar aus dieser Lösung im Augenblicke ihres Entstehens von Pflanzenwurzeln aufgenommen wird, müßte als Lösung in den Untergrund versinken, durch die Bäche, die Flüsse, die Ströme würden die Pflanzennährstoffe dem Meere zugeschwemmt werden, es müßte die Ackererde binnen Kurzem ihre Fruchtbarkeit verlieren, unsere Felder gingen einer rapiden Verwüstung entgegen, wenn dem Boden diese Eigenschaft mangelte.

Die Absorptionsfähigkeit wird durch mannigfache Einflüsse bedingt. Nach unseren jetzigen Kenntnissen der dabei statthabenden Vorgänge müssen wir annehmen, daß sie theils durch chemische, theils durch physikalische Processe bewirkt werde. Bringt man z. B. eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak oder salpetersaurem Kali mit dem Boden in Berührung, so wird eine dem Concentrationsgrade und der Flüssigkeitsmenge entsprechende Menge von Ammoniak und Kali von dem Boden aufgenommen werden. Die Salpetersäure bleibt unverändert, aber sie nimmt zugleich eine dem unlöslich gewordenen Ammoniak oder Kali entsprechende, äquivalente Menge von Kalk, Magnesia oder Natron, gegen welche der Boden keine, oder doch nur eine sehr geringe Absorptionsfähigkeit hat, auf. Die durch die Abscheidung des Ammoniaks oder des Kalis frei gewordene Salpetersäure ergreift die ihr zunächst liegende Basis, um sich zu neutralisiren.

Ob dabei das Kali und das Ammoniak nur durch eine Flächenanziehung, Attraction, vom Boden gebunden wird, ähnlich wie Farbstoffe von Kohle, oder ob das Kali und das Ammoniak chemische Verbindungen mit den Silicaten des Bodens eingehen, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; manche Versuche sprechen für das Letztere.

Die Größe der Absorptionsfähigkeit ist abhängig von der Menge der im Boden enthaltenen, durch Säuren zersetzbaren Silicate. Entzieht man einem höchst absorptionsfähigen Boden durch Behandlung mit Säure

und Auswaschen diese Silicate, so hört sein Absorptionsvermögen auf. Es wird nicht wieder hergestellt, wenn man ihm reines Eisenoxyd, reine Thonerde, reine Kieselsäure zufügt, oder auch ihm Kalk und Magnesia giebt. Daher kann nur die Gesammtmenge der Bestandtheile die Zersetzung der Salze, resp. die Absorptionsfähigkeit bedingen.

Bei der Absorptionsfähigkeit kann keine Lösung von den absorbirbaren Pflanzennährstoffen im Boden circuliren. Die Nährstoffe sind localisirt und nur da, wo sie sich gerade vorfinden, können sie von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen werden. Denkt man sich im Boden ein Stückchen Phosphorit oder ein Knochenfragment, so wird dieses durch den Einfluß der Kohlensäure und des Wassers allmälig in Lösung übergeführt. In dem Moment aber, wo sich eine Lösung bildet, wird sie von dem nächsten Molekül der Ackerkrume zersetzt und ihr die Phosphorsäure entzogen. Ist dieses Molekül mit Phosphorsäure gesättigt, so wird es ohne Einfluß auf eine neu sich bildende Lösung sein, diese wandert zum nächsten Molekül, wird hier zersetzt u. s. f., bis das Stückchen Phosphorit oder das Knochenfragment gänzlich gelöst und in der Ackerkrume verbreitet ist.

Haben während dieses Lösungsprocesses Pflanzenwurzeln die gesättigten Partien der Ackerkrume durchdrungen und die Phosphorsäure aufgenommen, so sind diese wieder von Neuem befähigt, zu absorbiren und es wird die Phosphorsäure nicht zu entfernteren Molekülen zu gehen brauchen, sondern wird gleich in der Nähe ihrer Lösung entzogen werden. Dort bleibt sie unbeweglich, bis der Sättigungszustand des Bodens auf irgend eine Weise geändert wird.

Daß der Boden die Fähigkeit habe, gewisse Stoffe ihren Lösungen zu entziehen, wurde zuerst von Huxtable und Thomson beobachtet; Way verfolgte durch seine Untersuchungen die Sache näher. Die wahre Bedeutung und die Gesetzmäßigkeit der Absorptionserscheinungen wurden aber erst von Liebig erkannt. Nach ihm wurden sie studirt und weiter ausgebildet von Henneberg und Stohmann, von Brustlein, Peters, Eichhorn, Rautenberg u. A.

Hygroskopische Eigenschaften des Bodens. Aehnlich wie gegen die im Wasser gelösten Nährstoffe der Pflanzen, verhält sich der trockne Boden gegen gasförmiges oder dampfförmiges Wasser. Bei anhaltender Dürre des Sommers müßte die Vegetation zu Grunde gehen, wenn der Boden sich indifferent gegen das in der Atmosphäre dampfförmig enthaltene Wasser verhielte. Daß trockne Erde aus der Luft begierig Feuchtigkeit aufnimmt, wurde schon von Schübler experimentel nachgewiesen. Babo fand, daß trockne Erde mit derselben Begierde Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, wie concentrirte Schwefelsäure oder Chlorcalcium. Neuerdings ist von Knop entdeckt, daß ein jeder poröse Körper, also auch die Erde, ein ganz bestimmtes Condensationsvermögen für den Wasserdampf habe, und daß dieses abhängig sei von der Größe der attrahirenden Fläche und der Intensität der Flächenattraction, welche bei jedem einzelnen Körper eine verschiedene, durch das Experiment nachweisbare Größe ist.

Eigenschaften des Bodens, welche vorzugsweise durch seine physikalische Beschaffenheit bedingt sind. Man nennt einen Boden leicht und warm, sobald seine Gemengtheile eine solche Form haben, daß sie eine poröse Masse bilden, in der sich die Wurzeln der Pflanzen mit Leichtigkeit verbreiten können und in die erwärmte atmosphärische Luft eindringen kann. Schwer und kalt ist ein Boden, wenn seine Gemengtheile so dicht und feinkörnig sind, daß sie den Pflanzenwurzeln großen Widerstand entgegensetzen und den Zutritt der Luft verhindern. Es bedingen diese Eigenschaften den Zustand des Bodens. Im Allgemeinen wird ein Sandboden warm und leicht, ein Thonboden schwer und kalt sein. In dieser Beziehung kommen aber sehr große Abweichungen vor; ein Sandboden, entstanden aus der Verwitterung des bunten Sandsteins, dem selbst das Bindemittel des Sandsteins durch Verwitterung und Auswaschen größtentheils entzogen ist, ist in einem weit schwereren, kälteren Zustand wie der Diluvial-Quarzsandboden; gewisse, fast aus reinem Sand bestehende Bodenarten enthalten den Sand in so feiner Vertheilung und compacter Beschaffenheit, daß man sie nach dem bloßen Ansehen für Thonböden erklären würde und erst durch genaue mikroskopische Untersuchung über ihre wahre Natur belehrt wird; stagnirende Nässe im Untergrunde macht einen sonst warmen, leichten Sandboden kalt und schwer. Andererseits kann ein Thonboden solche Beschaffenheit haben, daß er, durch die Bearbeitung dem Einfluß der Luft und namentlich der Winterkälte ausgesetzt, leicht zu einer porösen, lockeren Masse zerfällt.

Es sind daher nicht die chemischen Bestandtheile der Bodenmischung, sondern vorzugsweise ihre mechanische Form und äußere Bedingungen, welche diese Eigenschaften beeinflussen. Damit im engsten Zusammenhange stehen verschiedene andere Eigenschaften, welche von größter Bedeutung auf die Ertragsfähigkeit des Bodens sind. Es ist dies:

1) Die wasserhaltende Kraft. Abgesehen von seinem Humusgehalt, welcher ein sehr großes Aufsaugungsvermögen für Wasser hat, wird der Boden um so mehr Wasser mechanisch zurückzuhalten im Stande sein, in je feinerer Vertheilung und je poröser seine Gemengtheile sind. Während z. B. 100 Gew.-Th. reiner Quarzsand nach Schübler nur 25 Gew.-Th. Wasser festhalten, ohne etwas abfließen zu lassen, hielt ein grauer Thon 70 Gew.-Th. Wasser zurück. Ein sehr wasserhaltender Boden wird, dem entsprechend, auch lange Zeit erfordern, bis er durch Eintrocknen sein Wasser wieder abgegeben hat, während ein wenig wasserhaltender Boden in kurzer Zeit austrocknet.

2) Die Consistenz und Adhäsion. Beide Eigenschaften sind ebenfalls von der mechanischen Zertheilung der Mischungsbestandtheile abhängig. Sie sind für den praktischen Betrieb von größter Wichtigkeit, insofern der Boden, je consistenter und adhäsiver er ist, der Bearbeitung die größten Hindernisse entgegensetzt und dadurch, selbst wenn die chemischen Bestandtheile in weit ausreichender Menge vorhanden sind, doch höchst undankbar ist, indem die Luft nicht genügenden Zutritt finden kann.

3) Wärme absorbirende und Wärme haltende Kraft des Bodens. Die Wärme absorbirende Kraft des Bodens ist, neben dem mechanischen Zustand, abhängig von seiner Farbe, insofern ein dunkel gefärbter Boden größere Wärmemengen aufnimmt und dieselben länger zurückhält, wie ein heller Boden. Die dunkle Farbe wird dem Boden vorzugsweise durch seinen Humusgehalt ertheilt und in dieser Beziehung wirkt der Humus auch vortheilhaft auf die Bodenbeschaffenheit ein.

Künstliche Verbesserung des Bodens. Die meisten der physikalischen Eigenschaften des Bodens können durch die Kunst, da wo sie fehlen, ersetzt oder doch wenigstens bedeutend verbessert werden. Von den Bodenverbesserungsmitteln ist zunächst zu nennen:

1) Das Drainiren. Indem den unteren Bodenschichten das stagnirende Wasser entzogen wird, werden diese geeignet, zur Ernährung der Pflanzen mit beizutragen. Die sonst in der Nässe verkümmernden Wurzeln finden nach dem Drainiren im Untergrunde reichliche Nahrung. Durch Trockenlegung des Untergrundes wird auch die Ackerkrume von überflüssigem Wasser befreit und dadurch kann ein sonst kalter, schwerer Boden warm und leicht werden. Nach der Entfernung des Wassers bringt die Luft in die unteren Bodenschichten ein und befördert die Verwitterung, wodurch der Zustand des Bodens wesentlich verändert werden kann.

2) Die Bewässerung. Ebenso nachtheilig, wie ein zu großer Ueberschuß an Wasser, ist der Mangel desselben. Durch regelrecht geleitete Bewässerung kann einem zu trocknen Boden Feuchtigkeit und einem unfruchtbaren Boden durch die in dem Wasser suspendirten Erdtheile Nährstoffe zugeführt werden.

3) Besondere Culturen. Es giebt manche Bodenarten, die so leicht sind, daß sie von jedem Winde davon getragen werden, daß jeder Sturm im Stande ist, ganze Strecken fortzunehmen, um sie an anderen Orten wieder abzulagern. Schon aus diesem Grunde sind sie für den Anbau der meisten Feldfrüchte ganz ungeeignet. Besäet man sie aber z. B. mit Lupinen, einer Pflanze, die rasch ein weit verzweigtes, sich in den Untergrund erstreckendes Wurzelgewebe macht, so kann ein solcher Boden durch die Pflanzen festgehalten werden, und die nach ihrer Ernte verwesenden Wurzeln hinterlassen eine so große Menge organischer Substanz, daß diese den leichten Sand zusammenhält und so allmälig eine anbauwürdige Ackerkrume hergestellt wird. Die Lupine ist durchaus nicht, wie wohl gesagt wird, eine bodenbereichernde Pflanze; denn solche giebt es überhaupt nicht, sondern sie ist als ein Bodenverbesserungsmittel zu bezeichnen.

4) Die Bodenmischung. Durch Bodenmischung bezweckt man entweder eine Veränderung des physikalischen Zustandes der Ackerkrume oder Zufuhr von Pflanzennährstoffen. Sie kann auf verschiedene Weisen ausgeführt werden. Am einfachsten durch Tiefpflügen und Rajolen des Bodens. Schwieriger durch Aufbringen anderer Bodenarten und Vermischung der beiden verschiedenartigen Boden. Handelt es sich bei einem fruchtbaren Untergrunde um eine Bereicherung der Ackerkrume, so genügt eine allmälige Vertiefung durch das Pflügen, wobei die unteren Schichten an die Oberfläche gebracht und mit der Ackerkrume gemengt werden. Moorboden mit Sanduntergrund kann häufig durch sehr tiefes Pflügen so mit Sand gemischt werden, daß seine Eigenschaften sich wesentlich ändern und der sonst sterile Moor ertragsfähig wird. Schwieriger ausführbar ist eine Bodenmischung, wenn man die fehlenden Bestandtheile von auswärts zuführen muß. Der schwerste Thon läßt sich aber durch genügende Auffuhr von Sand und Vermischung beider sehr wesentlich verbessern, namentlich wenn noch Kalk (s. u.) zu Hülfe genommen wird.

5) Das Brennen des Bodens. Es ist dies eine Bodenverbesserung, die wohl zu den schwierigsten gehört, aber doch häufig mit allerbestem Erfolge angewandt wird. Sie eignet sich nur für steifen zähen Thonboden. Die obere Schicht wird in Schollen abgebrochen und diese in mäßigem Feuer geröstet. Die gebrannten Partien lockern bei ihrer Vermischung die ganze Erdmasse und lassen so auf sterilem Felde eine fruchtbare Ackerkrume schaffen. Durch das Brennen wird außerdem ein Theil des Thones zersetzt und namentlich das darin enthaltene Kali löslich gemacht, so daß es den Pflanzen zur Nahrung dienen kann.

6) Das Kälken und Mergeln. Durch diese Operationen bezweckt man meistens eine Zufuhr von Kalk auf kalkarmem Boden, aber der Kalk und der Mergel wirken durchaus nicht allein durch ihren Kalkgehalt als Pflanzennährstoff, sondern sie dienen in den meisten Fällen als Bodenverbesserungsmittel, indem sie auf den Zustand desselben energisch einwirken. Der Kalk hat die Eigenschaft, bei längerer Berührung eine Reihe von Silicaten, z. B. die Thone und thonartige Verbindungen zu zersetzen, und kann dadurch die in der Ackerkrume enthaltenen Pflanzennährstoffe in Circulation bringen. Das Kälken bietet auf allen schweren Bodenarten sicheren Erfolg. Die dadurch hervorgebrachte Veränderung ist so groß, daß der früher zähe Boden nun weit lockerer und milder wird.

Steigerung der Erträge durch Bodenverbesserungen. Durch die angeführten Mittel und deren richtige Anwendung hat man es in seiner Hand, einen Boden so umzuwandeln, daß seine Eigenschaften ganz andere werden und daß er zu hohen Erträgen gebracht werden kann, wenn er früher nur geringe Ernten lieferte. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß durch die meisten Bodenverbesserungsmittel dem Boden nicht neue Bestandtheile — mit Ausnahme des Kalks beim Mergeln und Kälken — hinzugeführt werden, sondern daß nur die vorhandenen in Rotation versetzt werden, während sie vorher unthätig im Boden lagen. Die außerordentlichen Erfolge, welche man durch die Bodenverbesserungen erzielen kann, verführen nur zu leicht zu dem Glauben, daß durch diese Meliorationen der Ackerkrume eine Fruchtbarkeit zugeführt worden sei, welche vorher nicht da war. Nichts ist aber unrichtiger, als dieses. Tiefpflügen, Drainiren, Kälken ꝛc. können allerdings für den Augenblick die Erträge des Feldes steigern. Die Erträge werden aber ebenso rasch und rascher noch unter das frühere Maß zurücksinken, wenn nicht durch den Ersatz der in den Ernten enthaltenen Pflanzennährstoffe dafür gesorgt wird, daß die künftigen Pflanzengenera-

tionen dieselbe Menge von Nahrung vorfinden, wie erforderlich ist, um die höchsten Erträge hervorzubringen. Es ist gewiß Aufgabe der Landwirthschaft, alle Hülfsmittel zur höchsten Steigerung der Erträge anzuwenden, und dieses kann häufig auf keine andere Weise als durch die angegebenen Meliorationen geschehen. Diese Steigerung soll aber nicht für kurze Dauer, sondern für alle Zeit sein. Man kann es daher nicht anders als eine durchaus unrichtige, gefahrbringende Bewirthschaftung bezeichnen, wenn ein Verfahren angewandt wird, welches noch jetzt in manchen Gegenden des Lüneburgischen üblich ist: Der dortige Haidboden wird stark gemergelt, wodurch er fähig wird, Klee, Roggen, Hafer und die meisten Früchte zu tragen; der Eigenthümer verpachtet dann meistens auf sieben Jahre; der Pächter erntet, ohne zu düngen während seiner Pachtzeit, und giebt nach Ablauf derselben das ausgemergelte Land dem Besitzer zurück. Durch den Mergel sind in dem Boden vorhanden gewesene Nährstoffe aufnahmsfähig gemacht worden, durch die fortgesetzten Ernten sind sie hinweggenommen und das Land bleibt dann in traurigem, unfruchtbarem Zustande zurück und kann durch neue Zufuhr von Mergel für eine lange Reihe von Jahren nicht wieder fruchtbar gemacht werden. Würde man aber neben dem bei einem rationellen Betriebe auf einem solchen Grundstück producirten Stallmist noch so viel Kali und Phosphorsäure dem Boden wieder zugeführt haben, wie in Form von Körnern, Milch ꝛc. verkauft ist, so würde der Boden nach Ablauf der kurzen Pachtzeit nicht ausgemergelt sein, sondern er würde dieselbe Ertragsfähigkeit auf alle Zeiten bewahrt haben.

Die Stallmistwirthschaft. Das Streben der meisten Landwirthe geht dahin, durch möglichst intensive Bewirthschaftung eine möglichst große Menge von Stallmist zu produciren, um durch starke Mistdüngung im Stande zu sein, viel Korn und Handelsfrüchte auf den Markt bringen und in Silber verwandeln zu können. Wie weit dieses Verfahren richtig ist, soll in Nachstehendem erörtert werden.

Der Stallmist besteht aus einem innigen Gemenge von Streustroh mit den festen und flüssigen Excrementen der Thiere. Es sei vorausgesetzt, was jedoch in vielen Fällen nicht zutreffend ist, daß bei der Bereitung des Stallmistes nichts von den Excrementen verloren gehe, sondern daß die Gesammtmenge derselben in Form von Dünger auf das Feld zurückkomme.

Die flüssigen Excremente der Thiere, der Harn, enthält die in Wasser löslichen, mineralischen Bestandtheile; die festen Excremente, der Koth, die in Wasser unlöslichen mineralischen Bestandtheile der Futterstoffe, mit denen die Thiere ernährt sind. Das ausgewachsene Thier, dessen Körpergewicht eine gewisse Constanz erlangt hat, der Arbeitsochse, das Arbeitspferd wird in seinem Harn, in seinem Koth die Gesammtmenge der Mineralstoffe wieder ausscheiden, welche in seiner Nahrung enthalten waren. Die trächtige Kuh, die tragende Sau, die Milchkuh, der Mastochs, das Mastschwein, das Jungvieh liefert dagegen in seinen Excrementen weniger Mineralstoffe, als im Futter enthalten waren, weil ein Theil derselben zur Ausbildung der Jungen im Mutterleibe, zur Milch, zur Neubildung von Fleischsubstanz, zur Körperproduction verwandt wurde. Durch den Verkauf von Kälbern und Ferkeln, von Milch, von fettem Vieh wird daher der Vorrath an Mineralstoffen, welcher in dem geernteten Vorrath von Futter enthalten war, verringert, weil die sämmtlichen Producte der Viehzucht eine große Menge von Mineralstoffen enthalten.

Um die möglichst große Menge von Stallmist zu produciren, muß der Getreidebau eingeschränkt und statt dessen Futter für das Vieh gebaut werden. Da im Stallmist nun aber nur die Mineralstoffe dazu dienen, um die Fruchtbarkeit des Feldes zu erhalten, da aber die Mineralbestandtheile des Stallmistes von dem Futterfelde kommen, so findet in der Düngung nichts als die Uebertragung der fruchtbaren Bestandtheile von dem einen Felde auf das andere Statt.

In dem verkauften Korn und allen Handelsgewächsen wird eine gewisse Menge Kali, Phosphorsäure und alle übrigen Bodenbestandtheile mit verkauft. Je mehr Korn ausgeführt wird, um so mehr Bodenbestandtheile werden in Silber verwandelt, um so ärmer muß der Boden werden.

Um Korn zu produciren, muß gedüngt werden. Die Futterstoffe, Rüben ꝛc. verlangen aber ebenfalls eine starke Düngung, sie machen sehr bedeutende Ansprüche an den Boden, das diesjährige Futterfeld muß daher außer dem Getreidefeld auch dem nächstjährigen Futterfeld wieder Dünger liefern. Es ist die Düngung ein fortwährender Wechsel und Austausch des einen Feldes mit dem anderen, ohne daß aber das eine je bereichert werden könne. Es ist vielmehr bei dem steten Verkauf von Handelsfrüchten und den Erträgen der Viehhaltung mit Sicherheit vorauszusehen, daß über kurz oder lang ein solcher Zustand des Bodens geschaffen werden muß, bei dem keine lohnenden Erträge mehr gewonnen werden können. Liebig bezeichnet eine solche Wirthschaft, als eine Verzehrerin von Capital und Zinsen, als eine Raubwirthschaft, weil sie nur für den Augenblick berechnet ist und die Sorge für die Zukunft außer Augen läßt.

Es giebt nur einen Fall, wo die Stallmistwirthschaft, in welcher nichts als die in der eignen Wirthschaft erzeugten Futterstoffe zur Düngerproduction benutzt und kein Pflanzennährstoff von außen zugeführt wird, rationell sein kann. Bei ganz kleinem Betriebe. Hat, wie Liebig sich ausdrückt, eine Familie nur so viel Grundbesitz, wie gerade erforderlich ist, um für ihren eignen Bedarf Korn zu liefern; giebt eine Kuh, deren Futter sie selbst bauen, ihnen die Milch, kurz wird Alles von dem Acker Producirte auch wieder consumirt und kehrt es in den eignen Excrementen und dem Mist der Kuh wieder auf den Acker zurück, so ist keine Verarmung desselben möglich, er muß vielmehr, da die Verwitterung stets vorschreitet und unzersetzte Gesteine in Pflanzennahrung verwandelt, immer reicher werden. In der geschilderten Lage finden sich viele ländliche Tagelöhner, Fabrikarbeiter ꝛc., sie veräußern nichts von ihrem Boden, sie schaffen sich vielmehr ihre sonstigen Bedürfnisse für Heizung, Kleidung, an den Staat zu zahlende Steuern, durch die Verwerthung der Zeit, welche sie von der Bestellung ihres Ackers erübrigen. Bei größerem Grundbesitz ist solches Verfahren nicht mehr möglich. Der Acker producirt mehr, als der Besitzer und sein Gesinde zu consumiren im

Stande ist, die Bestellung, die Ernte, die Verwerthung der Producte beschäftigt den Besitzer und andere Leute vollauf. Es muß daher von den Producten das verkauft werden, was in der Wirthschaft nicht consumirt wird, um die Bedürfnisse des Lebens zu befriedigen, um eine Rente zu erzielen.

Diese Rente wird erlangt durch den Verkauf der in den Handelsgewächsen enthaltenen Pflanzennährstoffe, Bodenbestandtheile. Daher ist es selbstverständlich, daß der Werth des Ackers in derselben Progression abnehmen muß, wie die Rente (beim reinen Stallmistbetriebe) sich steigert.

Steigerung der Erträge durch Zufuhr von Pflanzennährstoffen. Die höchst mögliche Steigerung der Rente ist unzweifelhaft eine der Aufgaben des denkenden Landwirths. Sie läßt sich auch erreichen und es ist gerade das Streben der Agriculturchemie, zu lehren, wie die Rente gesteigert werden könne, ohne den Boden zu berauben. Die Erzielung einer gesicherten dauernden Rente ist nur dann möglich, wenn der Boden in gleich gutem Zustande erhalten wird, und dieses ist nur möglich, wenn ihm in der Düngung ein Ersatz für das in den Ernten Verkaufte gegeben wird.

Dieses läßt sich auf verschiedene Weisen erreichen. Am vortheilhaftesten für den Landwirth ist es, wenn sein Gut am Ufer schlammführender Gewässer gelegen ist. Beim Austreten werden diese Gewässer so viel ihres fruchtbaren Schlammes auf den an ihren Ufern liegenden Wiesen absetzen, daß diese von Jahr zu Jahr in so hohem Maße befruchtet werden, daß sie reiche und sichere Heuernten liefern. Da die Wiesen ihren Ersatz von dem Flusse bekommen, so kann das auf ihnen geerntete Heu benutzt werden, um als Stallmist die erforderlichen Nährstoffe dem Getreidefelde zu liefern. Bei günstigen Verhältnissen — und sie zu schaffen liegt häufig in der Hand des Besitzers — kann das Wiesenheu mehr mineralische Pflanzennährstoffe enthalten, wie in den verkauften Producten der Wirthschaft enthalten ist. In diesem Falle ist die reine Stallmistwirthschaft eine rationelle, keine auf Raubbetrieb basirte.

Da, wo man nicht in der glücklichen Lage ist, seinen Feldern durch natürlich befruchtete Wiesen Ersatz zu schaffen, kann man häufig durch Anlegung oder Benutzung von Teichen eine große Masse von Pflanzennährstoffen auf billigste Weise gewinnen. Jeder Teich ist ein Schlammfang. Beim Regen werden die von den umliegenden Bergen, Aeckern weggespülten, in bewegtem Wasser suspendirten oberen Schichten der Krume, welche gerade am reichsten an Pflanzennährstoffen sind, indem das Wasser meistens die schwereren, sandigen, unfruchtbareren Theile zurückläßt, in den Teich geführt und lagern sich am Boden desselben ab. So kann man in kurzer Zeit eine ungemein große Masse werthvoller Stoffe sammeln, die sonst unbenutzt verloren gehen würden. Der Teichschlamm ist ein wahrer Schatz und erspart bei richtiger Benutzung große Capitalien, die sonst zum Aufkauf anderer Düngstoffe benutzt werden müßten.

Ein anderer Weg der Zufuhr an Pflanzennährstoffen ist in dem Betriebe landwirthschaftlicher Fabriken gegeben. Vor Allem ist hier die Spiritusfabrikation zu erwähnen. Auf den meisten Gütern, welche dieselbe betreiben, hat sie einen solchen Umfang, daß nicht allein sämmtliche selbstgebaute Kartoffeln, sondern viele auf fremden Ländereien gebaute verbraucht werden; es kommt sogar der Fall vor, wo eine der Gesammtmenge des verkauften Weizens und Roggens entsprechende Menge Gerste wieder angekauft wird, um das für die Brennerei erforderliche Malz zu erzeugen. In den angekauften Kartoffeln und der Gerste werden eine große Menge Pflanzennährstoffe in die Wirthschaft eingeführt und diese können leicht den durch Verkauf von Korn und Fleisch herbeigeführten Ausfall decken. Unter ähnlichen Verhältnissen arbeitet der Landwirth, welcher die Zuckerfabrikation als Nebengewerbe treibt, oder doch bei dem Betriebe der Zuckerfabrik so betheiligt ist, daß ihm ein entsprechender Theil der Abfälle zu Gute kommt. In den Preßlingen, in dem Scheidekalk, in der Melasse, in dem Waschschlamm kann unter günstigen Verhältnissen mehr von den Nährstoffen zurückgebracht werden, als in den Rüben geliefert wurde, vorausgesetzt, daß nicht allein die Rückstände von selbstgebauten, sondern auch die von fremden Rüben der Wirthschaft wieder gegeben werden. Endlich kann durch Ankauf der verschiedenen Futterstoffe, als Oelkuchen, Biertreber ꝛc. die sämmtlich Handelsartikel sind, ein Aequivalent für das ausgeführte Korn gegeben werden.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß hier überall die Bereicherung des Bodens nur auf Kosten Anderer geschieht. Der Landwirth, welcher seine Kartoffeln, seine Rüben, seine Rapskuchen einem Anderen verkauft, verkauft ihm einen Theil seines Bodens, seines Capitals. Da aber gegenwärtig die Verhältnisse so sind, daß die Bodenbestandtheile in Form von Nahrungsmitteln käufliche Waare sind, so wird jeder einsichtsvolle Landwirth diese zu seinem Vortheil benutzen.

In allen diesen Fällen kann die reine Stallmistwirthschaft, ohne Zukauf von Düngstoffen, eine rationelle sein, es werden die Erträge sich stets gleich bleiben, die Durchschnittserträge müssen sich im Laufe der Jahre stets steigern, vorausgesetzt, daß der Ersatz dem Ausgeführten gleichkommt, worüber eine einfache Rechnung Aufschluß schafft.

Hat man keine derartigen Hülfsquellen, oder sind dieselben nicht ausreichend, so bleibt kein anderer Weg offen, als durch Zukauf anderer Düngstoffe den Feldern das Entnommene wiederzugeben.

Die Rechnung der Ausfuhr der mineralischen Nährstoffe ist nach den vorliegenden Analysen der Aschen leicht ausführbar. Die nachstehende, von Dr. Rautenberg aus diesem Material berechnete Tabelle, worin sich der Gehalt von je 100 Pfd. der wichtigsten landwirthschaftlichen Producte und Düngstoffe verzeichnet findet, erleichtert die Rechnung noch außerordentlich:

100 Pfd. enthalten	Feuchtigkeit. Pfd.	Gesammtmenge der Mineralsubstanzen. Pfd.	Kali. Pfd.	Natron. Pfd.	Magnesia. Pfd.	Kalk. Pfd.	Phosphorsäure. Pfd.	Kieselsäure. Pfd.
Weizen (Körner)...	14,4	1,80	0,553	0,082	0,212	0,063	0,859	0,022
Roggen „ ...	14,3	1,93	0,455	0,194	0,209	0,096	0,913	0,028
Gerste (mit Spelzen) „ ...	14,3	2,22	0,403	0,113	0,195	0,056	0,793	0,581
Hafer (mit Spelzen) „ ...	14,3	2,61	0,376	0,069	0,203	0,089	0,476	1,297
Buchweizen „ ...	14,0	0,92	0,168	0,099	0,114	0,041	0,448	0,006
Wiesenheu	14,3	8,37	1,553	0,675	0,349	0,813	0,900	2,882
Kleeheu	16,7	6,71	1,043	0,301	0,680	2,141	0,602	0,236
Erbsen (Körner)...	14,3	2,45	1,012	0,151	0,190	0,139	0,869	0,021
Bohnen (Vicia faba) „ ...	14,5	3,68	1,160	0,490	0,311	0,187	1,369	0,032
Wicken (Vicia sativa) „ ...	14,3	2,11	0,584	0,292	0,140	0,135	0,714	0,032
Linsen „ ...	14,3	1,77	0,493	0,175	0,035	0,090	0,515	0,019
Raps „ ...	11,0	3,95	0,766	0,070	0,458	0,721	1,531	0,058
Rapskuchen	15,0	5,59	1,360	-	0,825	0,608	2,060	0,487
Rübsen (Körner)	11,0	4,27	0,778	—	0,471	0,529	0,648	—
Leinsamen	12,3	3,90	1,195	0,067	0,388	0,500	1,572	0,041
Leinkuchen	11,5	7,16	1,445	0,092	0,991	0,538	2,187	—
Flachspflanzen (ganze Pflanze)...	14,0	4,30	0,732	0,160	0,276	0,466	0,330	1,671
Hanfsamen	12,2	4,81	0,967	0,040	0,271	1,129	1,745	0,569
Hanfpflanze (ganze Pflanze).....	14,0	3,96	0,696	0,120	0,366	1,653	0,434	0,308
Mohnsamen	14,7	7,00	0,953	0,072	0,664	2,475	2,169	0,227
Mohnkuchen	10,0	8,40	0,07(?)	0,375	0,364	2,359	3,176	0,407
Runkelrübe (Beta vulg.)........	87,4	1,15	0,360	0,279	0,027	0,024	0,062	0,023
Zuckerrübe (Beta cicla)	80,2	0,75	0,364	0,061	0,068	0,048	0,114	0,025
Weiße Rübe (Turnips)...... ...	92,0	0,60	0,223	0,060	0,014	0,061	0,067	0,010
Weißer Kohl	89,0	1,13	0,504	0,042	0,040	0,156	0,165	0,012
Kartoffel (Knollen)........	75,0	1,07	0,704	0,005	0,042	0,017	0,173	0,011
Kartoffelschlempe	94,8	0,60	0,231	0,040	0,044	0,027	0,101	0,017
Gerstenschlammmehl	11,3	4,99	0,943	0,070	0,382	0,123	1,441	0,998
Preßrückstände von Zuckerrüben ..	69,5	0,90	0,407	0,022	0,070	0,186	0,093	0,056
Biertreber (feucht)	75,09	1,21	0,051	0,010	0,122	0,140	0,459	0,390
„ (lufttrocken)........	7,28	4,47	0,187	0,036	0,451	0,519	1,697	1,441
Bier	—	0,39	0,146	0,031	0,019	0,009	0,127	0,040
Milch	87,0	0,70	0,176	0,069	0,024	0,164	0,197	—
Kalb (Lebendgewicht)......	—	3,80	0,243	0,056	0,047	1,625	1,376	0,006
Ochs „	—	4,66	0,172	0,140	0,062	2,083	1,856	0,013
Schaf „	—	3,17	0,146	0,144	0,043	1,318	1,229	0,019
Schwein „	—	1,65	0,133	0,016	0,031	0,704	0,680	—
Wolle	—	2,35	—	0,560	—	0,313	0,266	0,195
Eier (8 bis 10 Eier wiegen 1 Pfd.)	—	10,70	0,152	0,138	0,019	5,561	0,419	0,004
Knochen (Mehl)	—	64,60	—	—	0,691	33,730	26,050	—
Superphosphat	—	—	2,310	—	1,050	24,200	18,830	—
Peruguano	—	—	3,720	—	1,920	11,420	10,540	—
Bakerguano	—	—	0,171	0,676	8,207	43,380	40,330	—
Staßfurther Abraumsalz	—	—	9,230	17,59	11,57	1,120	—	—
Buchenholzasche	—	—	12,330	2,120	10,24	41,260	7,060	5,280
Eichenasche	—	—	8,630	2,790	3,990	60,360	4,870	0,940
Fichtenasche	—	—	8,250	12,41	3,590	45,900	3,070	6,980
Kiefernasche	—	—	12,83	1,540	8,850	45,290	7,270	3,410
Hofmist	72,6	5,34	0,698	0,129	0,168	1,062	0,256	1,204
Viehsalz	—	—	—	53,00	—	—	—	—

Bedeutung und Verwerthung der städtischen Excremente. Der Ersatz der Pflanzennährstoffe würde außerordentlich leicht sein, wenn man die Excremente der Städter für die Landwirthschaft allgemein nutzbar machen könnte. Der Inhalt der städtischen Latrinen birgt all die Bodenschätze, welche dem Landwirth fehlen. Von den im Korn, in der Milch, dem Käse, dem Fleisch enthaltenen Mineralstoffen, welche der Landwirth dem Städter zuführt, bleibt der weitaus geringste Theil in dem Körper zurück, sondern geht unverändert hindurch und sammelt sich in den Latrinen. Die organische Substanz geht bald in Fäulniß über und verbreitet Exhalationen, die zu Zeiten von Epidemien wahre Heerde der Ansteckung werden. Bei der mangelhaften Construction der meisten Aborte ist es nicht anders möglich, als daß der größte Theil der flüssigen Auswurfsstoffe in den Untergrund versinkt, sich hier verbreitet und in den nächsten Brunnen eindringt. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, sucht sich der Städter auf jede mögliche Weise des Inhalts der Latrinen so rasch und so leicht wie möglich zu entledigen.

In den großen Städten Englands hat man die Latrinen ganz beseitigt und statt derselben mit großen Kosten ein Canal- und Röhrensystem durch alle Straßen gelegt, welches die Entleerungen sofort aufnimmt, und sie, mit Wasser verdünnt, in den nächsten Fluß ableitet. Für die Landwirthschaft sind sie dadurch unwiederbringlich verloren. Für die Städter erwies sich aber bald dieses

System als verderbenbringend. Die Themse, in der Gegend der eigentlichen Stadt London einer der größten Flüsse Europa's, ist durch dieses System in eine große Kloake verwandelt, sie spendet statt der erfrischenden Kühle, im heißen Sommer mephitische Dünste, welche das Leben der Anwohner in größte Gefahr bringen. Man hat statt der vielen tausend kleinen Aborte, deren Inhalt zu beseitigen sein würde, einen großen für ganz London gemeinschaftlichen Abort in der Themse geschaffen. So unerträglich wurden die dadurch hervorgerufenen Mißstände, daß man nach fast zwanzigjährigen Berathungen nun zu dem kostspieligen Mittel der Abhülfe schreiten muß und durch das Herz der Weltstadt einen unterirdischen Canal anzulegen gezwungen ist, um die Massen des Unraths dem Meere zuzuführen, ohne sie in die Themse gelangen zu lassen.

Dieser Canal oder Tunnel, jedenfalls eines der großartigsten Bauwerke der Neuzeit, nimmt die sämmtlichen Abzugscanäle des einen Ufers der Themse auf und führt ihren Inhalt weit über London hinaus. Dort sind große unterirdische Reservoirs angebracht, aus denen der Inhalt fortgeschafft wird. Ob es gelingen wird, ihn zum Nutzen der Landwirthschaft zu verwerthen, oder ob man regelmäßig mit abströmender Fluth den Inhalt dieses Reservoirs dem Meere übergeben wird, ist gegenwärtig noch nicht entschieden.

Einige große Städte in Deutschland haben das Beispiel Englands nachgeahmt und es war im Projecte, dasselbe Verfahren auch in Berlin einzuführen, wodurch man sich dort womöglich noch größeren Uebelständen ausgesetzt hätte. Doch zum Glück für die Landwirthschaft ist dieser Plan gescheitert und durch ein besseres Verfahren ersetzt worden.

Welche Bedeutung die städtischen Excremente haben, ersieht man am deutlichsten an solchen Orten, wo sie richtig benutzt werden. Wie ein grüner Ring zieht sich um solche Städte ein Strich des fruchtbarsten Landes herum, dessen Cultur den höchsten Blüthegrad erreicht hat. Meistens sind es die Besitzer kleiner Stücke Landes, die mit Hülfe der Latrinen Erträge erzielen, welche Staunen erwecken müssen.

Verarbeitung der städtischen Excremente zu transportabelem Dünger. Eines der Haupthindernisse in der allseitigen Benutzung der Latrinen ist der schwierige Transport und die Widerwärtigkeit bei der Entleerung und Fortschaffung. Man hat schon seit langer Zeit darauf gesonnen, wie dem abzuhelfen sei, und vielfach Versuche angestellt, einen trocknen, concentrirten, leicht transportabelen Dünger daraus zu bereiten.

Die erste Unternehmung der Art ist bei **Paris** begründet. Das dort angewandte Verfahren besteht darin, daß man die Gruben entleert und den Inhalt derselben zunächst in den festen und den flüssigen Theil zerlegt. Zur Entleerung hat man jetzt mechanische Vorrichtungen, welche dieses ekelhafte und dem Leben der Arbeiter häufig Gefahr bringende Geschäft ohne Belästigung der Betheiligten ausführen. Die Scheidung der festen und flüssigen Excremente wird zum Theil dadurch erreicht, daß man in der Mitte der Grube einen gewölbten Rost errichtet, auf dem die festen Theile liegen bleiben, während die flüssigen sich darunter sammeln. Die letzteren, als die wasserreichsten, sind am schwierigsten zu verarbeiten; man sieht daher ganz von ihrer Verwerthung ab und benutzt sie nur, um das durch die Zersetzung des Harnstoffs sich bildende Ammoniak zu gewinnen. Mit dem menschlichen Harn giebt man aber zugleich fast die Gesammtmenge des Kalis und den größten Theil der Phosphorsäure verloren und opfert somit die wichtigsten Bestandtheile des Düngers. Die festen Excremente werden außerhalb der Stadt an der Sonne vorgetrocknet, unter Zusatz von Erde u. dergl., sobald sie einen hinreichenden Grad der Consistenz erlangt haben, zu Ziegeln geformt und schließlich völlig ausgetrocknet.

Es liegt auf der Hand, daß ein solcher Dünger keinen hohen Werth haben kann und daß seine Bereitung weit davon entfernt ist, auf irgend welchen Grad der Vollkommenheit Anspruch machen zu können.

Ein weit zweckmäßigeres Verfahren wurde in **Hannover** eingeführt. Dort schied man gleich im Augenblicke der Entleerung die flüssigen von den festen Excrementen durch eine einfache, zweckmäßige Einrichtung am Sitze des Abortes. Die flüssigen wurden in einem besonderen Behälter gesammelt, die festen wurden in einem Kasten aufgefangen und sogleich desinficirt, indem sie auf eine Lage von Knochenkohle fielen. **Alle diese Behälter wurden nach wenigen Tagen entleert** und ihr Inhalt, ehe noch eine weitergreifende Zersetzung eingetreten war, in die außerhalb der Stadt belegene Fabrik zur weiteren Verarbeitung geschafft. Die festen Theile wurden in großen hermetisch verschließbaren Behältern gesammelt, während der Harn in überwölbten Pfannen durch die verlorene Wärme einer Knochenbrennerei auf ein kleines Volum verdampft wurde. Ehe man den Harn in die Pfanne fließen ließ, versetzte man ihn bis zur deutlich sauren Reaction mit Schwefelsäure, um alles Ammoniak zu binden und keinerlei Verlust zu erleiden. Nach genügender Concentration wurde der Harn mit den festen Excrementen vermischt. Zu der breiigen Masse fügte man Knochenmehl, Knochenkohle ꝛc., um sie so weit zu verdicken, daß sie sich zu Ziegeln formen ließ. Diese Ziegel wurden anfangs in freier Luft, dann durch künstliche Wärme vollständig ausgetrocknet und schließlich zu Pulver gemahlen.

Dieses Verfahren vereinigt in sich Alles, was man vom wissenschaftlichen und gesundheitspolizeilichen Standpunkte verlangen kann. Durch die rasche Beseitigung der noch frischen Excremente wird jeder nachtheilige Einfluß derselben verhindert. Durch die vollständige Auffammlung wird jeder Verlust vermieden und durch die rationelle Verarbeitung die Gesammtmenge der Pflanzennährstoffe für die Landwirthschaft gewonnen. Und doch hat diese Anstalt nur wenige Jahre arbeiten können, weil es ihr an genügendem Absatz fehlte. Es ist Schade, daß ein so nützliches Unternehmen nicht länger hat fortgeführt werden können, denn unzweifelhaft würde nach Kurzem das Interesse der Landwirthe dafür erweckt sein und der Absatz würde die Production überstiegen haben.

Bei der großen Masse von Wasser, welche der Harn enthält, kann die Verarbeitung und Auftrocknung der Excremente nur dann rentiren, wenn die Verdampfung ganz kostenfrei auszuführen ist. Man kann dazu nur

verlorene Wärme anwenden. Wollte man mit directer Feuerung arbeiten, so würden die Kosten durch den zu erlangenden Preis des Fabrikates nicht aufgewogen werden. Berücksichtigt man aber, wie viel unausgenutzte Wärme durch jeden Fabrikschornstein entweicht, so muß man annehmen, daß mehr als genügende Wärme erzeugt wird, um ohne alle Kosten die Verdampfung zu bewerkstelligen, und daß zum Heile der Landwirthschaft ein Fabrikat geschaffen werden könnte, welches seinem Verfertiger einen reichlichen Nebenverdienst gewährt. Es wird aber wohl noch lange dauern und die Düngernoth muß erst ihren Culminationspunkt erreicht haben, ehe man zu diesem Mittel schreitet.

Neuerdings hat sich in Berlin eine Gesellschaft gebildet, welche das entgegengesetzte Princip befolgt. Sie besorgt die zweckentsprechende Einrichtung der Aborte, entleert in sehr kurzen Zeiträumen die Behälter in dicht zu verschließende Fässer und besorgt den Transport in diesen luft- und wasserdichten Fässern entweder durch die Eisenbahnen oder durch Wasserfracht an den Ort, wo die Excremente benutzt werden sollen, ohne sie irgendwie weiter zu verarbeiten. Es ist unzweifelhaft, daß dieses Verfahren bis jetzt das einfachste ist, doch ist nicht zu verkennen, daß die großen Wassermassen den Transport bedeutend vertheuern und ihn auf weite Entfernungen unmöglich machen müssen.

In München hat man den Versuch gemacht, den Harn durch Torf zu filtriren und so durch den Torf den größten Theil des Kalis, der Phosphorsäure und des Ammoniaks absorbiren zu lassen. Man kann dadurch allerdings wohl einen Theil des Wassers beseitigen, aber der Torf hält selbst viel Wasser zurück, der Transport des rohen Torfs zur Stadt ist kostspielig und der Transport des mit den Excrementen beladenen Torfs verursacht neue große Kosten.

Endlich ist ein Verfahren zu erwähnen, welches in neuerer Zeit viel Aufsehen gemacht hat und von mancher Seite fast mit Begeisterung aufgenommen ist. Es ist das Verfahren von Mosselmann und beruht auf einer Auftrocknung der Excremente mit Kalkhydrat. Gebrannter Kalk wird mit frischem Harn oder dem flüssigen Theil des Grubeninhalts gelöscht. Dieses Hydrat wird in einer Schicht von einigen Zollen auf ebnem Boden ausgebreitet, dann werden die Excremente darauf geschüttet und beides durch Umstechen sorgsam gemischt. Der Kalk überzieht dabei die Excremente wie mit einer Kruste, sie werden vollständig trocken und geruchlos, so daß sie in Säcke gepackt und transportirt werden können. Zur Auftrocknung eines Volum's Excremente ist ein gleich großes Volum Kalkhydrat erforderlich und der erzeugte fertige Dünger wiegt fast genau ebensoviel wie die frischen Excremente.

Sollen die städtischen Excremente wirklich der Landwirthschaft im Allgemeinen zu Gute kommen, so ist vor Allem eine Verminderung ihres Gewichts, eine Entfernung des Wassers erforderlich, um sie transportfähig zu machen, um sie auf weitere Strecken ins flache Land, in größere Entfernung von den Städten transportiren zu können. Soll eine Desinfection wirklichen Nutzen schaffen, so muß sie an Ort und Stelle im Aborte selbst geschehen, ohne daß es erforderlich ist, den Grubeninhalt an einen anderen Ort zu schaffen. Beides ist beim Mosselmann'schen Verfahren so wenig wie bei den übrigen zu erreichen. Die Quantität des Wassers, welche beim Löschen des Kalks verdampft, wird durch das Gewicht des Kalks ausgeglichen. Die große Menge Kalk wird an manchen Orten schwierig oder doch nur mit großen Kosten zu beschaffen sein, jedenfalls hat man überall den Kalk erst in die Stadt zu schaffen und ihn nachher wieder hinaus zu fahren, beladen mit den Düngstoffen. Ueberall muß der Inhalt der Aborte erst an einen Ort gebracht werden, wo die Desinfection vorgenommen werden soll. Berücksichtigt man diese Momente, so wird der so vielfach gerühmte Nutzen vollständig illusorisch. Unserem Erachten nach ist das Einzige, was gegenwärtig geschehen kann: ein regelmäßiges Abfuhrsystem in hermetisch verschließbaren Gefäßen und damit Beseitigung der Gruben, indem diese Gefäße unmittelbar unter der Fallröhre aufgestellt und in sehr kurzen Zwischenräumen entleert werden; — keine Verarbeitung der Excremente, sondern Abgabe derselben in natürlichem Zustande an naheliegende Wirthschaften, wo in den Composthaufen die Desinfection ohne jegliche Kosten bewirkt wird.

Die käuflichen Düngstoffe. In der ersten Zeit der Fabrikation der Düngstoffe glaubte man für jede einzelne Fruchtart, gestützt auf die Zusammensetzung der Asche derselben, einen besonderen Dünger herstellen zu sollen. So entstanden Korndünger, Rübendünger &c. Die diesem zu Grunde liegende Idee ist jedenfalls eine richtige, indem sich leicht ein Präparat schaffen läßt, welches dem Boden das wiedergiebt, was ihm z. B. in 1000 Pfd. Weizen, in 1000 Pfd. Rüben entzogen ist. Jedoch ist bei dieser Fabrikation dem Betruge Thür und Thor geöffnet, indem der Landwirth darin ein Gemenge verschiedener Substanzen erhält, deren Werth er nicht zu ermitteln im Stande ist und deren Analyse selbst dem geübten Chemiker Mühe macht. Es haben sich dieses manche Fabrikanten, namentlich englische, zu Nutze gemacht und den Düngermarkt mit Stoffen überschwemmt, deren Basis Steinkohlenasche und andere gleich werthlose Substanzen bildeten. Das hat sich allmälig geändert und man kann jetzt wohl behaupten, daß außer dem Guano, einigen animalischen Düngern, dem Knochenmehl, den verschiedenen Sorten des sauren phosphorsauren Kalks und den Kalisalzen keine andere Stoffe mehr auf den Düngermarkt kommen. Es sind dieses alles Substanzen von genau bekannter Zusammensetzung, deren Werth sich leicht ermitteln läßt und die bei richtiger Anwendung stets sichere Erfolge haben werden.

Guano. Der Guano besteht aus den zersetzten Excrementen von Seevögeln, welche in großen Massen auf den an der peruanischen Küste liegenden Inseln abgelagert werden. Der am meisten geschätzte peruanische Guano kommt von den Chincha-Inseln. Es sind dies drei kleine Eilande, welche unter 59° westl. L. und 14° südl. B., etwa 39 geographische Meilen von der Hauptstadt Lima, liegen. Am Ausflusse des Pisco in den stillen Ocean wird durch das Cap Lechuza die Bay von Pisco gebildet und in dieser befinden sich etwa 2½ Meilen von der Küste entfernt die Chincha-Inseln. Sie haben jede einen Umfang von fünf bis sechs engl. Meilen

und bestehen aus Granit, auf dem der Guano an manchen Stellen bis zu einer Höhe von 200 Fuß angehäuft ist. Er bildet über einander gelagerte Schichten von drei bis zehn Zoll Mächtigkeit. Die Farbe der Schichten variirt von Hell- bis Dunkelbraun. Die ganze Masse wird nur aus den Excrementen gebildet, ohne jegliche Beimischung von Erde oder Steinen.

Die Vögel, welche auf diesen Inseln leben und also den Guano produciren, sind nach Raimondi: Pelecanus thajus (Molina), Carbo Gaimardi (Lesson), Carbo albigula (Brandt), Sula variegata (Tschudi), Plotus anhinga (Lin.), Rhyncops nigra (Lin.), Larus modestus (Tschudi), Spheniscus Humboldtii (Meyen), Puffinuria Garnotii (Lesson), Sterna inca (Lesson).

Humboldt, welcher die Guanoinseln besuchte und im Jahre 1804 die ersten Proben desselben nach Europa brachte, nahm an, daß trotz der außerordentlich großen Schaaren der Vögel, die Production des Guanos eine so geringe sei, daß ein Zeitraum von dreihundert Jahren erforderlich wäre, um eine Schicht von vier bis fünf Linien Stärke zu bilden. Es müßte, wenn dieses richtig ist, fürwahr eine unendlich lange Zeit darüber hingegangen sein, ehe diese Berge entstanden sind. Geschichtliche Beweise liegen darüber vor, daß man in Peru seit langer Zeit die Guanolager gekannt und ihren Werth zu schätzen gewußt hat, denn Garcilaso de la Vega schreibt darüber in seinem, im Jahre 1604 erschienenen Buche Commentarios reales, lib. V.:

„Auf einer 200 Meilen weiten Strecke der Meeresküste von Arequipa bis Tarapaca verwendet man keine anderen Excremente zur Düngung, als die der Seevögel, welche an der Küste von Peru leben; sie finden sich dort in so großen Massen ein, daß es für Jeden, der es nicht selbst gesehen hat, unglaublich erscheint. Sie brüten auf den unbewohnten Inseln dieser Küste, eine erstaunlich große Masse von Excrementen dabei hinterlassend. Von fern gleichen diese Ablagerungen schneegekrönten Berggipfeln. Zur Zeit der Inkas-Könige (1100 bis 1533) verwandte man auf die Erhaltung der Vögel die größte Sorgfalt. Während der Brütezeit war es Jedem bei Todesstrafe verboten, die Inseln zu betreten, um die Vögel nicht zu erschrecken und von ihren Nestern zu vertreiben. Dieselbe Strafe bedrohte den, welcher einen dieser Vögel erschlug."

Das ist jetzt anders geworden. Hunderte von Schiffen landen jährlich an diesen Küsten, um die Berge abzutragen und sie auf die Felder Europas zu schaffen. Die peruanische Regierung und ihre Agenten verwandeln die Schätze, welche ihre Vorfahren mit ängstlicher Sorgfalt behütet haben, in Gold und zwar der Nachfrage folgend mit solcher Hast, daß die ganzen Lager, welche nach genauen Ermittlungen im Jahre 1853 im Ganzen nur einen Vorrath von 230 Millionen Centnern umfaßten, in nicht langer Zeit erschöpft sein werden.

Die Erhaltung des Guanos, welcher fast zwei Drittel seines Gewichts in Wasser leicht löslicher Salze enthält, ist nur da möglich, wo die Luft einen möglichst geringen Wassergehalt zeigt, wo Regen fast nie eintritt. Man kann daher auch nur in den Breiten von 13° nördlich und 21° südlich vom Aequator, in den regenlosen Regionen auf das Vorkommen von Guano rechnen. Es giebt allerdings noch andere Gegenden, welche Guano ähnliche Massen liefern, und diese haben jedenfalls denselben Ursprung wie die der Chincha-Inseln, sie sind aber vom Regen so verändert, daß sie nur noch die in Wasser unlöslichen Bestandtheile enthalten, während das im Wasser Lösliche entfernt ist. Zu diesen veränderten Sorten gehört z. B. der Patagonische, Saldanha Bay, Ichaboe, Kooria Mooria und der Baker-Guano. Da die Wirkung des Guanos hauptsächlich durch die in Wasser löslichen Theile desselben hervorgebracht wird, so können diese Guanosorten nur einen sehr geringen Werth beanspruchen; durch ihren großen Gehalt an unlöslichem phosphorsaurem Kalk eignen sie sich dagegen vortrefflich zur Fabrikation von saurem phosphorsaurem Kalk.

Die ersten Analysen des Guanos wurden von Fourcroy und Vauquelin und von Klaproth mit den Proben angestellt, welche Alexander von Humboldt von seinen Reisen nach Europa gebracht hatte. Sie ergaben folgende Resultate:

	Vauquelin und Fourcroy.	Klaproth.
Harnsaures Ammoniak	9,0	16,00
Oxalsaures Ammoniak	10,6	—
Oxalsaurer Kalk	7,0	12,75
Phosphorsaures Ammoniak	6,0	—
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	2,6	—
Schwefelsaures Kali	5,5	—
Schwefelsaures Natron	3,3	—
Chlornatrium	—	0,50
Chlorammonium	4,2	—
Phosphorsaurer Kalk	14,3	10,00
Thon, Sand und Kieselerde	34,7	32,00
Wasser und organische Substanz	32,8	28,75
	100,0	100,00

Spätere Analysen ergaben folgende Bestandtheile:

	Braungelber Guano nach Oellacher.	Guano von Liverpool nach Bartels.	Guano von Lima nach Völker.
Salmiak	2,25	6,50	4,2
Harnsaures Ammoniak	12,20	3,244	9,0
Oxalsaures Ammoniak	17,73	13,351	10,6
Phosphorsaures Ammoniak	6,90	6,250	6,0
Kohlensaures Ammoniak	0,80	—	—
Humussaures Ammoniak	1,06	—	—
Phosphorsaure Ammon-Talkerde	11,63	4,196	2,6
Phosphorsaures Natron	—	5,291	—
Phosphorsaurer Kalk	20,16	9,940	14,3
Oxalsaurer Kalk	1,30	16,360	7,0
Kohlensaurer Kalk	1,65	—	—
Chlornatrium	0,40	0,100	—
Schwefelsaures Kali	4,00	4,227	5,5
Schwefelsaures Natron	4,92	1,119	3,8
Wachsartige Substanz	0,75	0,600	—
Sand und Thon	1,68	5,904	4,7
Wasser	4,31	} 22,718	} 32,3
Unbestimmte organische Substanz	8,26		
	100,00	100,000	100,0

Der Guano enthält mithin als wesentlichen Bestandtheil eine Reihe von Ammoniaksalzen, zum Theil in organischer, zum Theil in unorganischer Verbindung, phosphorsauren Kalk, geringe Mengen von Kalisalzen und außer den Ammoniaksalzen noch verschiedene Stickstoffverbindungen. Verbrennt man den Guano, so werden die organischen Substanzen zerstört und es bleibt etwa ein Drittel seines Gewichts einer weißen Asche zurück, welche die Gesammtmenge der Phosphorsäure, des Kalks, des Kalis, kurz der mineralischen Pflanzennährstoffe enthält.

100 Th. der Guanoasche enthalten nach Mayer und Zöller's Analysen:

Kali	1,56 bis	2,03
Kalk	34 „	37
Magnesia	2,56 „	2
Phosphorsäure	41 „	40

100 Th. verschiedener Samenaschen enthalten dagegen (Liebig's Agriculturchemie 2, 268):

	Weizen.	Erbsen u. Bohnen.	Raps.
Kali	30	40	24
Kalk	4	6	10
Magnesia	12	6	10
Phosphorsäure	45	36	36

Vergleicht man die Zusammensetzung der Guanoasche mit der der Körnerasche, so ergiebt sich klar, daß bei einer genügenden Menge von Phosphorsäure und einem Ueberschuß von Kalk doch ein bedeutender Mangel an Kali und Magnesia da ist. Beide sind ganz wesentliche Bestandtheile der Körner und es ist daher klar, daß der Guano nur auf solchen Bodenarten Wirkung haben kann, welche reich genug an Kali und Magnesia sind, um diese den Körnern zu liefern. Ebenso klar ist aber auch, daß bei einer fortgesetzten Anwendung des Guanos der Vorrath des Bodens an Kali und Magnesia rasch erschöpft werden muß. Und zwar um so rascher, da der Guano sich vor allen übrigen Düngstoffen dadurch auszeichnet, daß er ungemein energisch wirkt und eine rasche Circulation der Bodenbestandtheile veranlaßt.

Die Bestandtheile des Guanos zeigen ein, von Liebig zuerst beobachtetes, eigenthümliches Verhalten. Uebergießt man den Guano mit viel Wasser und filtrirt ab, so bekommt man eine Lösung von oxalsaurem, schwefelsaurem und wenig phosphorsaurem Ammoniak, während phosphorsaurer Kalk unlöslich bleibt. Ganz andere Verbindungen treten aber auf, wenn man den Guano nur mäßig anfeuchtet und ihn so einige Zeit sich selber überläßt. Untersucht man ihn dann wieder, so findet man wenig oder keine in Wasser lösliche Oxalsäure mehr, an ihre Stelle ist eine entsprechende Menge löslicher Phosphorsäure getreten. Mit anderen Worten: der unlösliche phosphorsaure Kalk ist von dem oxalsauren Ammoniak zersetzt worden, es hat sich lösliches phosphorsaures Ammoniak und unlöslicher oxalsaurer Kalk gebildet. Bringt man reinen phosphorsauren Kalk und reines oxalsaures Ammoniak zusammen, so findet nicht dieselbe Zersetzung wie bei dem Guano Statt. Der phosphorsaure Kalk ist in Wasser unlöslich und kann in dieser unlöslichen Form nicht durch das oxalsaure Ammoniak zerlegt werden. Fügt man dem Wasser aber etwas schwefelsaures Ammoniak hinzu, so übt dieses eine, wenn auch geringe, lösende Wirkung auf den phosphorsauren Kalk aus. In dem Momente aber, wo der phosphorsaure Kalk gelöst ist, findet auch seine Zersetzung durch das oxalsaure Ammoniak und seine Umwandlung in phosphorsaures Ammoniak und unlöslichen oxalsauren Kalk Statt. Das schwefelsaure Ammoniak löst dann wieder neue Mengen von phosphorsaurem Kalk und so fort, so lange noch eine Spur von löslicher Oxalsäure zugegen ist.

Der phosphorsaure Kalk ist in unlöslicher Form im Boden von sehr geringer Wirkung auf die Vegetation. Es erfordert sehr lange Zeit, ehe er durch Kohlensäure und Wasser löslich gemacht wird. Die Zersetzung durch die Oxalsäure, vermittelt durch das im Guano stets enthaltene schwefelsaure Ammoniak, befördert daher die Verbreitung der Phosphorsäure im Boden außerordentlich und es ist ein großer Theil der raschen Wirkung des Guanos auf diese Ursache zurückzuführen.

Aus dem Verhalten gegen Wasser erklärt sich auch die Verschiedenheit, welche sich bei der Anwendung des Guanos in den verschiedenen Jahren zeigt. Bei großer Trockniß und gänzlichem Mangel an Regen kann überhaupt kein Dünger zur Geltung kommen, der Guano wird ruhig an der Stelle liegen bleiben, wohin er gekommen ist. Bei starkem anhaltenden Regen, wird sich dasselbe zeigen, wie bei der Behandlung des Guanos mit Wasser und rascher Filtration. Das oxalsaure und schwefelsaure Ammoniak werden fortgeführt werden und es bleibt unlöslicher, phosphorsaurer Kalk zurück. Tritt dagegen bald nach dem Ausstreuen ein gelinder Regen ein und wiederholt sich von Zeit zu Zeit in dem Maße, daß der Boden stets mäßig feucht erhalten wird, so kommt der Guano unfehlbar zur vollen Wirkung. Das gebildete phosphorsaure Ammoniak verbreitet sich dann im Boden, wird von der Ackerkrume gebunden und bewirkt so eine gleichmäßige Sättigung der Ackerkrume mit Phosphorsäure, die der Vegetation so ungemein förderlich ist.

Der Guano bildet, so wie er in den Handel kommt, eine braune pulvrige Masse, gemengt mit festen ziemlich harten Klumpen. Je nach dem Grade der Trockenheit ist die Farbe des Guanos heller oder dunkler; je feuchter derselbe ist, um so dunkler erscheint die Farbe. Sein Geruch ist eigenthümlich, deutlich ammoniakalisch, aber doch mit einem besonderen Nebengeruch begleitet. Beim Verbrennen hinterläßt er eine rein weiße Asche, deren Gewicht in reinem unverfälschten Peru-Guano nicht mehr als ein Drittel betragen darf. Ein höherer Aschengehalt, sowie eine gelbe oder braune Farbe der Asche, lassen auf Verfälschungen schließen. Die Asche enthält durchschnittlich etwa 14 Proc. vom Gewicht des Guanos an Phosphorsäure. Bei der Elementaranalyse ergiebt sich ein Stickstoffgehalt von 13 bis 14 Proc. Diese Angaben genügen, um über die Reinheit und Qualität des Guanos zu entscheiden. Folgende Analysen zeigen die Schwankungen in der Zusammensetzung einzelner Lieferungen:

Organische Substanz*) und Feuchtigkeit	65,9	67,6	69,2	68,6	71,1	70,0
Phosphorsäure	13,2	13,6	14,0	14,0	13,0	14,2
Sand	1,5	1,2	1,0	1,1	1,7	1,4
Kalk, Magnesia, Alkalien ꝛc.	19,4	17,6	15,8	16,3	14,2	14,4
*) Darin Stickstoff	14,3	13,3	14,2	13,8	14,0	14,1

Da der Guano beim Transport in den Schiffen nur als Ballast verladen wird, so ist es nicht zu vermeiden, daß ein Theil davon, und zwar vorzugsweise der zuunterst in den Schiffen gelagerte, in feuchtem Zustande ankommt und dadurch schwer verkäuflich wird. Um diesen zu verwerthen, hat man gegenwärtig die Einrichtung getroffen, ihn künstlich zu trocknen, und bringt ihn dann als „getrockneten seebeschädigten Guano" zu billigerem Preise in den Handel. Proben solchen Guanos enthielten:

Organische Substanz*) und Feuchtigkeit	66,52 Proc.	66,4 Proc.
Phosphorsäure	12,24 „	12,1 „
Sand	3,52 „	3,7 „
Kalk, Magnesia, Alkalien ꝛc.	17,72 „	17,8 „
*) Darin Stickstoff	14,50 „	13,7 „

Es geht aus dieser Analyse, deren Resultat durch zahlreiche andere bestätigt wird, hervor, daß der so wieder getrocknete Guano kaum von seinem Werthe etwas eingebüßt hat.

Im Peru-Guano finden sich einzelne größere Knollen, welche sich von den gewöhnlichen dadurch unterscheiden, daß sie auf dem Bruche nicht das gewöhnliche erdige Gefüge und die gelbbraune Farbe des Guanos zeigen, sondern aus concentrischen Lagen einer weißen, theils blättrig, theils strahlig krystallinischen Substanz bestehen. Ihre Zusammensetzung weicht gänzlich von der des Guanos ab, sie enthalten im Wesentlichen schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak, wie aus folgender Analyse, von Kraut, hervorgeht:

Kali	24,68
Natron	5,77
Ammoniumoxyd	16,07
Schwefelsäure	34,60
Phosphorsäure	8,33
Oxalsäure	5,31
Sand, oxalsaurer, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia	1,91
Organische Substanz	0,94
Wasser	3,39

Die Bildung dieser Concretionen erklärt sich dadurch, daß geringe Mengen von Wasser an einzelnen Stellen in die Guanolager eingedrungen sind, welche die löslichen Salze aufgenommen und sie nachher beim Verdunsten in fester Form zurückgelassen haben.

Unter dem Namen Angamos-Guano oder Guano blanco kamen vor mehreren Jahren einige Partien Guano in den Handel, in neuerer Zeit hat man jedoch nichts mehr davon gehört. Es sollen dieses die obersten Schichten, die jüngst gebildeten Guanolager sein. Sie unterschieden sich, wie ihr Name andeutet, durch ihre hellere Farbe, welche ein Grauweiß darstellt, von dem gewöhnlichen Guano. Ihr Stickstoffgehalt betrug 16 bis 17 Proc.

Die übrigen Guanosorten finden nur bei der Bereitung des sauren phosphorsauren Kalks vortheilhafte Verwendung, wir werden daher auf einige der wichtigeren unten zurückkommen.

Knochenmehl. Der Gebrauch der Knochen als Düngstoff ist seit langer Zeit bekannt. Früher wurden sie jedoch in Deutschland wenig geschätzt und angewandt. In England hat man ihren Werth früher erkannt und in Folge davon wurden sie massenhaft fast vom ganzen Continent dorthin exportirt. Dieses ist jetzt, im nördlichen Deutschland wenigstens, anders geworden; die Nachfrage nach Knochenmehl ist so groß, daß die Fabriken den Bedarf kaum decken können und beim Ankauf so hohe Preise bezahlen, daß gegenwärtig wohl wenig mehr den Weg nach England findet.

Dieser Umschwung ist dadurch bewirkt worden, daß zunächst die Landwirthe den Werth der Knochen mehr würdigen gelernt haben, und dann, daß die Fabrikation große Fortschritte in der Zubereitung gemacht hat.

Die Knochen der Thiere bestehen aus einem organischen Gewebe, welches in einer Masse von phosphorsaurem Kalk eingelagert ist. Der phosphorsaure Kalk, gemengt mit wenig kohlensaurem Kalk, geringen Mengen von Alkalisalzen und Spuren von Fluorcalcium, ist es, welcher den Knochen ihre Festigkeit ertheilt. Die Pflanzenfresser nehmen den ihnen unbedingt erforderlichen phosphorsauren Kalk aus den Pflanzen auf, welche ihnen zur Nahrung gedient haben. Von der Milch, dem Fleisch und den Knochen der Pflanzenfresser ernähren sich die Fleischfresser, sie schöpfen daher die Bestandtheile ihrer Knochen wieder von jenen und also indirect ebenfalls aus dem Pflanzenreich. Das Pflanzenreich hat aber keine andere Quelle für seinen Bedarf an Phosphorsäure, wie den Boden. Es ist daher nicht anders möglich, als daß alle Phosphorsäure, welche in den Knochen der Thiere angehäuft ist, dem Boden entstammen müsse und also ihm wieder gegeben werden muß, wenn nicht eine Verarmung, eine Erschöpfung eintreten soll.

Der schwer lösliche phosphorsaure Kalk, wie er in den frischen Knochen enthalten ist, kann sich kaum, oder doch nur sehr langsam im Boden verbreiten. Läßt man aber die Knochen in Fäulniß übergehen, wie sie es im Boden bei Zutritt der Feuchtigkeit sehr bald thun, so nimmt die faulende organische Substanz den phosphorsauren Kalk auf und führt ihn in löslichen Zustand über, und diese Verbindung der organischen Substanz mit dem löslichen phosphorsauren Kalk hat die Eigenschaft, von der Ackerkrume nicht absorbirt zu werden. Die durch die organische Substanz vermittelte Lösung des phosphorsauren Kalks kann daher in die tieferen Schichten des Erdreichs eindringen und wir haben somit in den Knochen das einzige Mittel, um dem Untergrunde Phosphorsäure zuzuführen. Das Knochenmehl wird daher überall auf solchen Bodenarten vorzügliche Erfolge zeigen, wo der Untergrund in Folge langjährigen Anbaus von tiefwurzelnden Gewächsen an Phosphorsäure erschöpft ist. Außerdem ist aber die Anwendung des Knochenmehls auf sehr humusreichen Bodenarten, wie auf Heid- und Moorboden angezeigt, weil in diesen Bodenarten durch die Zersetzung der organischen Substanz so viel Kohlensäure entwickelt wird, daß diese die Zersetzung und Lösung des Knochenphosphats leicht herbeiführt. Von allen Phosphaten, welche uns die Natur liefert, ist keines so leicht zersetzbar und in Lösung überzuführen, wie das der Knochen. Während alle mineralischen Phosphate, wie der Apatit, der Phosphorit, selbst die zersetzten Guano-Arten lange Zeit im Boden

verweilen, ehe sie so weit aufgeschlossen sind, daß sie der Vegetation zu Gute kommen können, zeigt das Knochenmehl sehr bald seine Wirkung.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Phosphate in kohlensäurehaltigem Wasser sind von Bischof interessante Versuche angestellt. Ein Theil phosphorsaurer Kalk, in verschiedenen Formen, jedoch stets fein gepulvert, erfordert folgende Mengen von mit Kohlensäure vollständig gesättigtem Wasser zu seiner Lösung:

1 Th. Phosphorit (Apatit) löste sich in	393000 Th.
„ „ „ nach starkem Schütteln	96570 „
„ künstlich dargestellter, noch feuchter phosphorsaurer Kalk	1503 „
„ derselbe getrocknet	2042 „
„ gebrannte Knochen, welche mehrere Jahre gelegen hatten	2823 „
„ frische Ochsenknochen, geschabt	4610 „
„ dergl. nachdem sie 18 Tage lang in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelegen hatten	4030 „
„ dergl. als Hobelspäne, eben so lange in Wasser gelegen	2981 „
„ gekochte Ochsenknochen, desgl.	3643 „
„ fossile Knochen, welche wenigstens 30 Jahre vergraben waren	5400 „

Es ergiebt sich hieraus, daß der reine frisch gefällte phosphorsaure Kalk schon in kohlensäurehaltigem Wasser verhältnißmäßig leicht löslich ist, daß er als Knochen gegen dreimal so schwer löslich ist, daß er aber als Phosphorit fast ganz unlöslich ist.

Die einzige Vorbereitung, welche die Knochen bedürfen, ehe sie als Düngstoff verwandt werden können, ist ihre Zerkleinerung. Ein ganzer Knochen oder grobe Knochenfragmente können viele Jahre im Boden verweilen, ehe sie äußerlich merklich verändert werden. In diesen Formen geht allerdings ihre organische Substanz bald in Fäulniß über, sie wird aber vom Wasser hinweggeführt, ehe sie den phosphorsauren Kalk lösen kann. Die Kohlensäure des Bodens und des Wassers finden wenig Berührungspunkte und man kann nach Jahren denselben Knochen wieder aus dem Boden ausgraben.

Verwandelt man die Knochen aber in ein staubfeines Pulver, so lassen sie sich gleich von vornherein im Boden leicht vertheilen und innig mit ihm vermengen. Kohlensäure und Wasser können dann frei auf jedes kleinste Partikelchen einwirken und die Lösung herbeiführen. Auf diese Weise angewandt, wird man gleich im ersten Jahre ihre Wirkung bemerken und mit einer geringen Menge dasselbe erreichen, wozu man sonst die zehnfache Menge bedarf.

Vermöge ihrer großen Zähigkeit bieten die Knochen dem Pulvern einen großen Widerstand und es gelingt kaum, sie auf gewöhnlichen Mühlen oder auf Stampfwerken genügend zu zerkleinern. Diese Zähigkeit geht aber vollständig verloren, wenn man sie stark erhitzt und namentlich wenn man sie dem Druck gespannter Wasserdämpfe aussetzt. Dieses Verfahren wird jetzt allgemein in den Knochenmehlfabriken angewandt.

Die von den Sammlern aufgekauften Knochen werden zunächst sortirt und ausgesucht, um Schmutz und fremdartige Substanzen, welche sich immer in den Sammelknochen in großen Massen finden, wie Nägel und altes Eisen in allen möglichen Formen, so weit wie irgend möglich, zu entfernen. Namentlich ist auf die Entfernung von Nägeln u. dergl. die größte Rücksicht zu nehmen, weil sie sonst später die Mahl- und Siebwerke beschädigen würden. Die großen Schädelknochen werden darauf unter einem Stampfwerke zerschlagen, weil ihre Hohlräume das Volum unnöthig vermehren und weil sie überhaupt Schwierigkeiten im Betriebe herbeiführen.

So vorbereitet kommen die Knochen zum Dämpfen. Es dienen dazu große liegende cylindrische Kessel von Eisenblech, von etwa 8 Fuß Durchmesser und 12 Fuß Länge. Sie haben oben ein mit Deckel und Verschraubungen dicht verschließbares Mannloch von 2 Fuß Durchmesser zum Einbringen der Knochen und an der einen Seite am Boden ein ebensolches zum Entleeren. Oben im Kessel mündet das Dampfrohr eines besonderen Dampferzeugers, daneben befindet sich ein Sicherheitsventil und unten ist ein Hahnenrohr angebracht, um die aus dem Dampf condensirte Flüssigkeit abzuleiten.

Für ganz kleinen Betrieb oder für solche Landwirthe, welche sich ihr Knochenmehl selbst bereiten wollen, ist von Blackhall-Slight ein Dämpfapparat construirt, welcher es gestattet, ohne besonderen Dampfkessel die Operation auszuführen. Dieser Apparat besteht aus einem kleinen eingemauerten cylindrischen Kessel, unter dem eine eigene Feuerung angebracht ist und in welchem in etwa einem Drittel seiner Höhe ein Rost liegt. Der untere Theil des Kessels wird mit Wasser, der obere mit Knochen gefüllt, derart, daß diese auf dem Roste ruhend mit dem Wasser nicht direct in Berührung kommen. Nach dem Verschluß der Oeffnungen bringt man das Wasser zum Sieden und läßt die Dämpfe unter gewisser Spannung auf die Knochen einwirken.

Dieser Apparat ist ganz zweckmäßig für kleinen Betrieb; für ein fabrikationsmäßiges Verfahren wählt man aber weit besser größere Dämpfcylinder, von denen man dann zwei oder mehrere mit einem besonderen Dampfkessel verbindet.

Der mit Knochen ganz gefüllte Dämpfcylinder wird sorgfältig verschlossen, durch Oeffnen des Hahnes wird Dampf zugelassen, den man so lange frei einströmen läßt, bis er das auf vier Atmosphären Druck belastete Sicherheitsventil hebt. Alsdann regulirt man den Zutritt des Dampfes so, daß während vier Stunden der Druck derselbe bleibt. Nach dieser Zeit ist erfahrungsmäßig die Dämpfung der Knochen beendet, man sperrt den zuströmenden Dampf ab und läßt den im Kessel noch vorhandenen durch Oeffnung des Sicherheitsventiles abblasen. Ein längeres Dämpfen ist weder erforlich, noch irgend wie vortheilhaft, es bringt vielmehr den Nachtheil, daß ein großer Theil des organischen Gewebes der Knochen zerstört und in Leim verwandelt wird. Diese Leimbildung ganz zu vermeiden, ist überhaupt nicht möglich, es sammelt sich stets mit dem con-

densirten Wasser ziemlich viel Leim im unteren Theil des Dämpfcylinders an.

Die aus dem Cylinder kommenden Knochen sind, so lange sie warm sind, weich und biegsam. Nach dem Erkalten und Abtrocknen werden sie aber im höchsten Grade spröde und brüchig. Um sie rascher zu trocknen, werden sie unmittelbar aus dem Cylinder auf eine Darre gebracht, zu deren Heizung man die abgehende Feuerluft des Dampfkessels oder einer anderen Heizung benutzt. Die Wärme circulirt darin in eisernen oder gemauerten Canälen; der Darrboden besteht aus starkem Drahtgeflecht oder gelochtem Eisenblech, welches die Wärme frei durchströmen läßt. Große Sorgfalt ist beim Trocknen auf eine Ueberhitzung und auf unvorsichtige Annäherung von Feuer zu richten, da die gedämpften Knochen, sobald sie trocken sind, leicht Feuer fangen und verbrennen.

Bei diesem Verfahren des Dämpfens verliert man den ganzen Fettgehalt der Knochen. Es scheint das Fett bei der hohen Temperatur, welche im Dämpfkessel herrscht, eine Verbindung mit den Bestandtheilen der Knochen einzugehen. Will man das Fett gewinnen, so hat man vor dem Dämpfen die Knochen mit Wasser auszukochen, es sammelt sich dann das Fett auf der Flüssigkeit und kann abgeschöpft werden. Durch dieses Auskochen wird allerdings ein Theil des Gewebes der Knochen in Leim verwandelt, wodurch der Stickstoffgehalt des Mehles etwas verringert wird. Dieselbe Flüssigkeit, welche einmal zum Auskochen der Knochen gedient hat, wird immer wieder dazu benutzt, bis man schließlich eine concentrirte Leimlösung erhält.

Das ausgeschmolzene Fett wird durch wiederholtes Umschmelzen mit Wasser geläutert und kommt dann als Knochenfett in den Handel. Es findet Verwendung zum Fetten von Maschinentheilen, zur Fabrikation von Wagenschmiere, von Seife.

Die Leimlösung hat verschiedene Verwendungen. Entweder benutzt man sie in nächster Nähe zum Düngen, oder giebt sie als Schlichte an Webereien ab, oder benutzt sie endlich nach gehöriger Concentration als Zusatz bei der Fabrikation von stickstoffhaltigen Superphosphaten.

Zum Mahlen der gedämpften Knochen hat man verschiedene Vorkehrungen. In vielen Fällen benutzt man den gewöhnlichen Mahlgang mit französischen Steinen, wie er zur Bereitung des Brotmehles dient. In anderen Fabriken wendet man eiserne Kollermühlen an. Die Knochen müssen, ehe sie zur Mühle kommen, gröblich zerkleinert werden, weil sie sonst von den Steinen nicht gefaßt werden würden und das Auge des Läufers nicht passiren könnten. Diese Zerkleinerung nimmt man mittelst eines Pochwerks oder eines Quetschwerks vor. Das einfachste Quetschwerk der Art besteht aus zwei liegenden Walzen, die an ihrer Peripherie mit eisernen, pyramidalen in einander greifenden Zähnen besetzt sind. Die durch einen Rumpf zugeführten Knochen werden von den sich gegen einander bewegenden Walzen gefaßt und von diesen zerdrückt. Je nach der durch Stellschrauben zu regelnden Entfernung der Walzen kann man dabei die Knochen feiner oder gröber liefern.

Die Kollermühlen bestehen aus einem oder zwei Paar schweren eisernen Walzen von 4 Fuß Durchmesser und 1 Fuß Breite, welche vertical im Kreise auf einer Bodenplatte laufen. Da die Walzen sich in beweglichen Lagern drehen und sich bei jedem Hinderniß heben, so brauchen die Knochen bei diesem Zerkleinerungsverfahren nicht vorher so fein gebrochen zu werden, wie bei den Steinmühlen.

Die eiserne Kollermühle mit doppelten Walzen ist dem Steinmahlgange unbedingt vorzuziehen, weil sie in einer Operation ein fertiges Product liefert, mithin weit weniger Aufwand an Arbeit erfordert; weil man bei der eisernen Mühle nicht Gefahr läuft, das Mehl mit Sand zu verunreinigen, welches beim Betriebe mit Steinen nicht leicht zu vermeiden ist, da dieselben sich abnutzen; weil die Kollermühlen nie einer Schärfung bedürfen, sondern ununterbrochen arbeiten können; und weil endlich die eisernen Mühlen einen weit größeren Krafteffect äußern und also mehr leisten können.

Je nach der Stellung des Mahlwerkes wird das Mehl durch eine Schraube ohne Ende oder durch ein Paternosterwerk zu dem Siebe geschafft. Dieses ist ganz ähnlich wie das Kornmehlsieb: ein etwas geneigt liegender, um seine Achse drehbarer hölzerner Rahmen, welcher mit Siebgaze von Drahtgeflecht bespannt ist, in welchen an dem oberen Ende das Mahlgut hineingeschüttet wird, während am unteren Ende der Gries herausfällt. Bei guten Mühlen wird verhältnißmäßig wenig Gries gebildet. Derselbe wird sofort auf die Mühle zurückgeschafft und zu Mehl vermahlen. Das Sieb sollte nur dazu dienen, die gröbsten, dem Mahlgange entgangenen Splitter abzusondern. Die Zerkleinerung der Knochen muß durch das Mahlwerk so bewirkt werden, daß das Mehl durchgängig weit feiner ist, wie die Maschen des Siebes. Nur bei unvollkommenen Mahlvorrichtungen ist eine wesentliche Separation der gröberen von den feineren Theilen des Mehles erforderlich; es muß dann ein verhältnißmäßig sehr feines Sieb angewandt werden, welches eine große Masse Gries liefert, während bei guten Mühlen ein gröberes Sieb ausreichend ist. In letzterem Falle wird man dennoch ein Mehl von feinerem Korn erhalten. Ist das Mahlwerk nicht so beschaffen, daß es gleich ein gutes Mehl liefert, so muß man durch die Feinheit des Siebes es erzwingen und zu dem lästigen Griesmahlen seine Zuflucht nehmen.

Der Feinheitsgrad bedingt ganz wesentlich den Werth des Knochenmehles und es ist deshalb hierauf seitens des Fabrikanten die größte Sorgfalt zu verwenden. Abgesehen von der Feinheit, soll das Mehl von richtiger chemischer Beschaffenheit sein. Es darf nicht zu viel Feuchtigkeit enthalten, die organische Substanz darf nicht durch allzu langes Auskochen und Dämpfen zu sehr extrahirt sein und die Menge des Sandes soll gewisse Grenzen nicht überschreiten. Die nachstehenden Analysen zeigen die durchschnittliche Zusammensetzung des Mehles verschiedener Fabriken.

Fabrik A.

Feuchtigkeit	4,9	5,0	5,0	5,2
Organische Substanz*) ..	30,3	32,5	31,8	30,2
Knochenerde**)	60,5	57,5	60,7	61,2
Sand	4,3	4,9	2,5	3,4
*) Darin Stickstoff	3,2	3,5	3,5	3,5
**) „ Phosphorsäure	25,0	23,1	25,4	25,5

Fabrik B.

Feuchtigkeit	4,7	3,9	5,8	5,2
Organische Substanz*)	30,0	29,7	29,8	33,5
Knochenerde**)	61,3	63,3	61,7	59,8
Sand	4,0	3,1	2,7	1,5
*) Darin Stickstoff	3,2	3,5	3,2	3,8
**) „ Phosphorsäure	25,9	25,5	26,2	25,0

Gegenwärtig wird in einzelnen Fabriken Knochenmehl als Nebenproduct bei der Bereitung der Knochenkohle gewonnen. Die sogenannte Patentkohle wird dargestellt, indem gedämpfte Knochen zunächst unter Mühlsteinen bis zur Erbsengröße zerkleinert, von dem Mehl abgesiebt und dann gebrannt werden. Die weicheren Theile der Knochen zermahlen sich dabei staubfein, während die härteren in Körnern bleiben. Die härteren enthalten am meisten phosphorsauren Kalk, während die weicheren am reichsten an organischer Substanz sind. Es muß daher das abfallende Mehl weit ärmer an Phosphorsäure, dagegen reicher an Stickstoff sein, wie das normale Knochenmehl, und außerdem wird bei sandreichen Knochen der ganze Sandgehalt in das Mehl übergehen. Die folgenden Analysen eines solchen Mehls weisen die Verschiedenheit deutlich nach:

Feuchtigkeit	7,4	6,2	5,1
Organische Substanz*)	42,5	41,6	43,2
Knochenerde**)	47,7	48,8	47,2
Sand	2,4	3,4	4,5
*) Darin Stickstoff	4,7	4,1	4,5
**) „ Phosphorsäure	20,0	20,4	19,7

Dem Knochenmehle giebt man zweckmäßig vor seiner Verwendung eine Zubereitung, indem man es stark mit Mistjauche anfeuchtet und dann einige Zeit in größeren Haufen liegen läßt. Nach etwa 12 bis 24 Stunden, je nach der Temperatur der äußeren Luft, tritt in dem Haufen eine starke Gährung und Erwärmung ein, die so lebhaft wird, daß man die Hand nicht, ohne sich zu verbrennen, in den Haufen einführen kann. Man läßt das Mehl dann so lange liegen, bis es wieder vollständig abgekühlt ist. Bei dieser Gährung wird der phosphorsaure Kalk, vielleicht durch sich bildende organische Säuren, zum Theil zersetzt und löslich gemacht. Die landwirthschaftliche Erfahrung hat nachgewiesen, daß das gegohrene Knochenmehl weit wirksamer sei, als das rohe.

Saurer phosphorsaurer Kalk, Superphosphat. Gewisse Naturproducte, sowie manche Abfälle technischer Gewerbe, sind reich an phosphorsaurem Kalk. Sie enthalten ihn in derselben chemischen Verbindung, wie die Knochen, es fehlt ihnen aber entweder die unendlich feine Vertheilung, ohne welche die Lösung im Boden nicht geschehen kann, oder eine Substanz, welche den phosphorsauren Kalk in Lösung überführen könnte. Beim Knochenmehl haben wir gesehen, daß es die in Zersetzung begriffene organische Substanz ist, beim Guano, daß die Oxalsäure einen ganz bestimmten Antheil an der Zersetzung einnimmt. Dasselbe, was die organische Substanz des Knochenmehls und die Oxalsäure des Guanos thut, können wir künstlich durch Zusatz von Schwefelsäure herbeiführen.

Der natürliche phosphorsaure Kalk enthält auf 1 At. Phosphorsäure 3 At. Kalk und bildet damit eine in Wasser unlösliche Verbindung, die also der Formel $3\,CaO\,.\,PO_5$ entspricht. Ein anderes phosphorsaures Kalksalz enthält auf 1 At. Phosphorsäure nur 1 At. Kalk und dieses ist in Wasser leicht löslich. Fügt man daher zu dem unlöslichen phosphorsauren Kalk so viel Schwefelsäure, als erforderlich ist, um ihm zwei Drittel seines Kalkgehalts zu entziehen, so verwandelt man das unlösliche Salz in lösliches, welches dann mit einer der zugesetzten Menge Schwefelsäure entsprechenden Quantität von schwefelsaurem Kalk oder Gips gemengt ist. Die Zersetzung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden: $3\,CaO\,.\,PO_5 + 2\,(HO\,.\,SO_3) = CaO\,.\,2\,HO\,.\,PO_5 + 2\,(CaO\,.\,SO_3)$.

Hierauf beruht die ganze Theorie der Fabrikation des sauren phosphorsauren Kalks.

Dasselbe läßt sich in Zahlen folgendermaßen ausdrücken: 71 Gew.-Th. Phosphorsäure sind mit 3 . 28 = 84 Gew.-Th. Kalk zu 155 Gew.-Th. unlöslichem phosphorsaurem Kalk verbunden. Um diesem zwei Drittel seines Kalks oder 2 . 28 = 56 Th. zu entziehen, sind 2 . 49 = 98 Th. reine Schwefelsäure erforderlich und es entsteht dann eine Verbindung von 71 Th. Phosphorsäure und 28 Th. Kalk oder der saure phosphorsaure Kalk. Um daher mit chemisch reiner Schwefelsäure den phosphorsauren Kalk zu zersetzen, würde auf je 1 Th. darin enthaltener Phosphorsäure 1,38 Th. chemisch reiner Schwefelsäure erforderlich sein.

Man wird dabei aber niemals sich der chemisch reinen, sondern der Schwefelsäure bedienen, welche am billigsten im Handel zu haben ist. Außer der ganz concentrirten werden zwei verschiedene Sorten Schwefelsäure für die Bereitung des sauren phosphorsauren Kalks in den Handel gebracht. Eine stärkere von 1,712 spec. Gew. oder 60° B. und eine schwächere, sogenannte Kammersäure von 1,528 spec. Gew. oder 50° B. Die erstere enthält 80 Proc., die letztere 64 Proc. reine Schwefelsäure. Der Marktpreis, unter Hinzurechnung der Frachtdifferenz, wird daher zeigen, mit welcher Sorte man am vortheilhaftesten arbeitet.

Da zur Aufschließung von 1 Th. unlöslicher Phosphorsäure 1,38 Th. reine Schwefelsäure erforderlich ist, so erfordert dieselbe Menge Phosphorsäure 1,72 Th. Schwefelsäure von 60° B., oder 2,16 Th. Kammersäure von 50° B.

In 100 Pfd. chemisch reinem phosphorsaurem Kalk sind 45,9 Pfd. Phosphorsäure enthalten. Diese würden also 45,9 . 1,72 = 78,9 Pfd. Schwefelsäure von 60° B. erfordern und bei Vermeidung jeglichen Verlustes 100 + 78,9 = 178,9 Pfd. Superphosphat liefern, welche die Gesammtmenge der Phosphorsäure, also 45,9 Pfd. in löslicher Form enthalten würden. Oder das Superphosphat würde 25,6 Proc. lösliche Phosphorsäure enthalten. Arbeitet man dagegen mit Schwefelsäure von 50° B., so ist zur Zersetzung desselben phosphorsauren Kalks 45,9 . 2,16 = 99,1 Pfd. Schwefelsäure erforderlich und man erhält 100 + 99,1 = 199,1 Pfd. Superphosphat mit 45,9 Pfd. löslicher Phosphorsäure oder 23,0 Proc.

Es ist bei diesen Berechnungen absichtlich der reine phosphorsaure Kalk zu Grunde gelegt, um zu zeigen, wie weit man beim Einkauf von Superphosphaten

überhaupt seine Erwartungen steigern dürfe. Da alle Rohmaterialien aber ohne Ausnahme mehr oder weniger fremde Stoffe beigemischt enthalten, so ist es nicht möglich, selbst wenn aller phosphorsaurer Kalk vollständig zersetzt ist, ein so gehaltreiches Phosphat zu liefern.

Einer der gewöhnlichsten Nebenbestandtheile der Rohmaterialien ist der kohlensaure Kalk. Da aber der kohlensaure Kalk den löslichen phosphorsauren Kalk zersetzt und ihn wieder in unlösliche Verbindung überführt, oder da in einem Gemenge von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk der phosphorsaure Kalk von der Schwefelsäure nicht eher zersetzt wird, bis sämmtlicher kohlensaure Kalk in schwefelsauren Kalk verwandelt ist, so muß bei der Bereitung des Superphosphats hierauf Rücksicht genommen werden und eine dem kohlensauren Kalk entsprechende Menge Schwefelsäure mehr angewandt werden. 1 At. kohlensaurer Kalk oder 50 Th. enthält 28 Th. Kalk und 22 Th. Kohlensäure und diese erfordern 49 Th. reine Schwefelsäure zur Zersetzung, mithin erfordert 1 Th. Kohlensäure 2,28 Th. reine Schwefelsäure, oder 2,78 Th. Schwefelsäure von 60° B., oder 3,48 Th. Schwefelsäure von 50° B.

Hat man z. B. 100 Pfd. Knochenkohle aufzuschließen, deren Analyse einen Gehalt von 68,2 Proc. phosphorsaurem Kalk oder 31,3 Proc. Phosphorsäure und 10,8 Proc. kohlensaurem Kalk oder 4,7 Proc. Kohlensäure ergeben hat, so erfordert die Phosphorsäure 31,3 . 1,72 = 53,8 Pfd. Schwefelsäure von 60° B., die Kohlensäure 4,7 . 2,78 = 13,1 Pfd. Schwefelsäure; im Ganzen sind daher erforderlich 53,8 + 13,1 = 66,9 Pfd. Schwefelsäure von 60° B. Oder um dieselbe Rechnung auf Schwefelsäure von 50° B. zurückzuführen:

für die Phosphorsäure 31,3 . 1,26 = 67,6, und
für die Kohlensäure 4,7 . 3,48 = 16,3 Pfd.,

im Ganzen also 67,6 + 16,3 = 83,9 Pfd. Schwefelsäure von 50° B. Auf diese Weise kann man leicht, sobald man eine Analyse des Rohmaterials vorliegen hat, die Menge der zum Aufschließen erforderlichen Schwefelsäure sich berechnen.

Aus dem obigen Beispiele ersieht man, wie nachtheilig der Gehalt an kohlensaurem Kalk ist. Die zur Zersetzung desselben erforderliche Menge Schwefelsäure ist ganz verloren, der Fabrikant muß sie anwenden, um die Phosphorsäure zu lösen, der Consument muß sie mit bezahlen, obgleich sie seinem Boden wenig Vortheil bringt, oder jedenfalls doch als Gips weit billiger zuzuführen sein würde. Wären in der Knochenkohle statt der 10,8 Proc. kohlensauren Kalks eben so viel Sand enthalten gewesen, so würden beim Aufschließen 13,1 Pfd. Schwefelsäure von 60° B., resp. 16,3 Pfd. von 50° B. zu ersparen gewesen sein und man würde zu billigerem Preise ein Superphosphat von höherem Gehalt haben liefern können.

Als Rohstoffe lassen sich zur Fabrikation des sauren phosphorsauren Kalks alle Materialien verwenden, welche reich an unlöslichem phosphorsaurem Kalk sind. Die wichtigsten dahin gehörenden sind: 1) Knochenmehl, 2) Knochenkohle, 3) Knochenasche, 4) Coprolithen, 5) Phosphorite aus Norwegen, Spanien und Westphalen, 6) der Baker-Guano, 7) Sombrero-Guano oder Phosphorit von der Sombrero-Insel, 8) alle die verschiedenen sogenannten phosphatischen Guanos, 9) der phosphorsaure Kalk, der in Knochenleim-Fabriken als Nebenproduct gewonnen werden kann, indem man die Lösung des phosphorsauren Kalks in Salzsäure mit Aetzkalk zersetzt; die Quantität dieses Rohmaterials ist aber sehr gering, weshalb es nur selten und ausnahmsweise Verwendung finden kann.

Die Knochenkohle, welche zur Fabrikation des Superphosphats verwandt werden soll, wird zum größten Theil in den Zuckerfabriken aufgekauft, nachdem sie dort ihren Zweck erfüllt hat und zum Entfärben der Säfte untauglich geworden ist. Geringere Quantitäten sind aus den Knochenbrennereien zu beziehen, wo beim Körnen der für die Zuckerfabriken bestimmten Kohle immer ein gewisses Quantum feinkörniger Gries abfällt, welcher nur geringen Werth hat und am zweckmäßigsten zur Fabrikation von Dünger zu verwenden ist.

Die im Handel vorkommende Knochenkohle, Spodium, variirt sehr in ihrer Zusammensetzung. Sie wird um so mehr kohlensauren Kalk enthalten, je länger sie in der Zuckerfabrik gedient hat, um so weniger phosphorsauren Kalk, je unvorsichtiger bei der Wiederbelebung mit Salzsäure verfahren ist. Abgesehen aber hiervon, finden sich in den Knochenkohlen eine Masse von allen möglichen Stoffen, worunter Sand, Kehricht ꝛc. eine Hauptrolle spielt, welche häufig absichtlich von Händlern hinzugesetzt werden, um das Gewicht zu erhöhen; eine fernere Steigerung des Gewichts wird durch reichlichen Zusatz von Wasser herbeigeführt; ja es kommt sogar sogenannte Knochenkohle im Handel vor, welche keine Spur von phosphorsaurem Kalk enthält, sondern aus den Rückständen der destillirten Schiefer aus Photogenfabriken angefertigt wird. Es ist demnach beim Ankauf der Knochenkohle alle Vorsicht anzuwenden. Als durchschnittlichen Gehalt von guten Fabrikkohlen kann man annehmen 65 bis 70 Proc. phosphorsauren Kalk, entsprechend 30,5 bis 33 Proc. Phosphorsäure, 10 Proc. kohlensauren Kalk und etwa eben so viel Wasser, der Rest besteht aus Sand und Kohle.

Knochenasche wird in großen Massen von Südamerika importirt. Es werden dort zahllose Prairie-Ochsen fast nur ihrer Häute wegen getödtet, ihr Fleisch wird zum Theil gesalzen und getrocknet, zum Theil verscharrt; die Knochen dienen als Brennmaterial. Die dabei zurückbleibende weiße Asche wird jetzt sorgfältig gesammelt und in ganzen Schiffsladungen nach Europa gebracht. Ihre Zusammensetzung ist mit Ausnahme der hier fehlenden Kohle dieselbe wie die der Knochenkohle, doch ist sie reicher an phosphorsaurem Kalk. Im unverfälschten Zustande enthält die amerikanische Asche 75 bis 80 Proc. phosphorsauren Kalk.

Coprolithen sind die versteinerten Excremente vorweltlicher Thiere, welche in manchen Gebirgsformationen sich in Schichten und Lagern finden. Ihr vorzüglichstes Vorkommen ist im Kohlensandstein, im Lias, Oolith, Hastingssand, Grünsand, Kreidemergel, im Londonthon und in vielen Knochenhöhlen. Am reichlichsten finden sie sich im Lias in den Grafschaften Norfolk und Suffolk in England. Sie werden dort für die Düngerfabrikation in großen Massen gesammelt. Ihre Zusammensetzung variirt sehr. Es finden sich Coprolithen, welche bis zu 70 Proc. phosphorsauren

Kalk enthalten, an anderen Orten sind sie aber weit ärmer, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

	1.	2.	3.	4.
Phosphors. Kalk }	39,60	70,90	15,86	60,8
„ Magnesia }		Spur	—	—
„ Eisenoxyd	—	6,90	9,20	4,1
„ Thonerde	—	1,60	4,71	—
Harnsaures Ammoniak u. Kalk(?)	3,00	—	—	—
Kohlensaurer Kalk	34,77	10,28	39,50	23,7
Kohlensaure Magnesia	—	Spur	0,50	—
Schwefelsaurer Kalk }	1,75	Spur	—	1,8
Schwefelsaure Magnesia }		—	—	—
Fluorcalcium	—	0,61	1,70	—
Chlornatrium	0,50	Spur	—	—
Kieselsäure	—	5,79	10,60	1,6
Thonerde	—	—	6,20	—
Eisenoxyd	—	—	—	2,0
Manganoxyd	—	Spur	—	—
Organische Stoffe und Wasser	7,30	4,00	11,60	6,1
Sand	13,09	—	—	—

1) Aus dem Sandstein im Flußthal des Connecticut nach Dana. 2) Von der Küste von Suffolk nach Herapath. 3) Ebendaher von Demselben. 4) Aus dem Lias von Lime Regis nach Demselben (Bischof, Geologie I., 751).

Eine große Anzahl anderer Analysen zeigt eben so große Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Coprolithen. Sie sind daher nur dann mit Vortheil für die Superphosphatfabrikation zu verwenden, wenn man sich durch die Analyse von ihrer Reichhaltigkeit überzeugt hat.

Phosphorite von Spanien und Norwegen. Der Phosphorit findet sich in großen Massen in der spanischen Provinz Estremadura bei dem Städtchen Truxillo. Er kommt dort in großen Bänken im Schiefergebirge vor und besteht aus fast reinem phosphorsaurem Kalk. Das Gestein ist dicht, von rein weißer Farbe, nur an einzelnen Stellen durch Eisenoxyd gelb oder braun gefärbt. Hin und wieder finden sich einzelne Quarzadern, die aber durch Pochen und Ausklauben leicht von dem Phosphorit zu trennen sind. In einer einer großen Partie des Minerals entnommenen Durchschnittsprobe waren 13 Proc. Quarzsand, der Rest bestand aus phosphorsaurem Kalk mit geringen Mengen von Eisenoxyd. Er ist vollkommen frei von kohlensaurem Kalk. Bei der jetzt geregelten bergmännischen Gewinnung des Phosphorits, bei seinem hohen Gehalt an phosphorsaurem Kalk und bei der vollständigen Abwesenheit des kohlensauren Kalks wird dieser Phosphorit unstreitig eines der wichtigsten Rohmaterialien für die Düngerfabrikation werden. Um so mehr, da seine Lagerstelle durch Eisenbahn mit dem Meere verbunden ist und er so dem Handel zugeführt werden kann. Das ganze Lager soll von einem englischen Handelshause der spanischen Regierung abgekauft sein.

Die norwegischen Phosphorite, welche auf der Insel Karzeroe vorkommen, sind neueren Berichten zufolge bereits erschöpft. Sie wurden überhaupt nur von englischen Fabrikanten verwerthet.

Der Sombrero-Guano oder der Phosphorit von der Sombrero-Insel, wahrscheinlich identisch mit dem metamorphosirten westindischen Guano, Guano von den Mönchs-Inseln, Monks Islands, Sentinella- und El-Roque-Inseln ꝛc., ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Korallenkalks, aus welchem die kleinen westindischen (caraibischen) Inseln gebildet sind. Sein Fundort, die Sombrero-Insel, ist ein nackter Felsen und liegt etwa 60 englische Meilen östlich von den dänisch-westindischen Inseln, im Norden von Aquilla. So wie er in den Handel kommt, lassen sich deutlich drei verschiedene Varietäten unterscheiden und diese kommen offenbar auf denselben Lagerstellen in verschiedenen Schichten vor, da man alle drei in derselben Schiffsladung findet.

Ein Theil des Gesteins ist dicht und fest, von honiggelber bis braungelber Farbe, auf dem Bruch muschelig, wachsglänzend, verhältnißmäßig wenig Muschelabdrücke führend. Ein anderer Theil ist erdig, weit weniger fest wie der vorige, grau bis graugelb, gelbgrün, auf dem Bruche körnig, reich an Abdrücken und Versteinerungen. Endlich der dritte Theil hat fast das Ansehen von Kalktuff, er ist aus verschiedenen Aesten und Zweigen gebildet, dicht, von weißer bis grauer Farbe, ganz und gar von Versteinerungen erfüllt.

Für die Zusammensetzung dieses Minerals ist es charakteristisch, daß es stets eine nicht unbeträchtliche Menge von Eisenoxyd und Thonerde enthält, ferner findet sich darin stets mehr oder weniger kohlensaurer Kalk, von 4 bis 10 Proc. variirend. Der Gehalt an Phosphaten schwankt von 75 bis 90 Proc., einem Phosphorsäuregehalt von 34 bis 42 Proc. entsprechend.

Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung dieses Minerals:

	1.	2.	3.	4	5.
Wasser	3,729	2,75	3,50	7,60*)	4,00
Sand	0,835	1,00	1,55	2,00	—
Phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde	9,516	—	—	—	0,96
Phosphorsaurer Kalk	66,050	78,76	79,52 }	70,00	80,10
Phosphorsaure Magnesia	6,438	0,29	0,88 }		—
Schwefelsaurer Kalk	3,255	1,20	1,15	8,32	—
Kohlensaurer Kalk	4,979	4,58	4,72	10,20	14,80
Chlornatrium	0,698	—	— }	1,88	Spuren.
Kohlensaures Natron	0,963	—	— }		
Kohlensaures Kali	1,852	1,58	1,02 }		
Eisenoxyd	—	0,77	Spur	—	—
Thonerde	—	8,76	7,26	—	—

*) Organ. Substanz.

1) Nach Wicke. 2) Nach Thomson. 3) Nach Ulex. 4) Nach Bobierre, Durchschnitt von 6 Proben. 5) Nach Ritthausen. Außerdem sind im Sombrero-Phosphorit stets Spuren von Jod enthalten.

Bei der großen Festigkeit des Sombrero-Phosphorits ist die Zerkleinerung desselben mit einiger Schwierigkeit verbunden. Dieselbe wird aber ganz bedeutend erleichtert, wenn das Mineral vorher zum Glühen erhitzt wird, wobei es von selbst zu grobem Pulver oder kleinen Stückchen zerfällt. Bei im Großen ausgeführten Versuchen ergab sich, daß Mühlsteine die zehnfache Quantität, schwere eiserne Kollermühlen das Doppelte von geglühtem Phosphorit mahlen konnten. Durch diese so bedeutend gesteigerte Leistungsfähigkeit der Mahlwerke werden die geringen Kosten des Glühens vollständig wieder aufgewogen, namentlich da man die abgehende Wärme des Glühofens auf andere Weise ausnutzen kann.

Von den sogenannten phosphatischen Guanoarten, deren sehr verschiedene im Handel vorkommen,

steht der Baker=Guano oben an. Ueber das Vorkommen desselben wird Folgendes berichtet: Die Bakerinsel liegt im Stillen Ocean unter 0° 14′ n. Br. und 176° 22½′ w. L. (von Greenwich); sie mißt in größter Länge von Osten nach Westen 1914 Yards. Die Breite von Norden nach Süden ist 1210 Yards und die Höhe 24½ Fuß über der Meeresfläche. Die Insel ist von einem Korallenriff umgeben, welches sich 500 Fuß weit ins Meer erstreckt. Die Küsten sind mit Steinen bedeckt. Wenn man von der Stelle, bis zu welcher die Fluth hineinspült, die leichte Böschung hinaufsteigt, so finden sich nach einer Strecke von 10 Fuß die ersten Spuren von Vegetation im Riedgrase. Sowie man den Gipfel des Riffs erreicht, breitet sich dasselbe immer dichter unter den Füßen aus, untermischt mit Reisern des von den Eingeborenen der Sandwich=Inseln Elima genannten Strauches. Außer diesem Strauche wächst daselbst der Portulac sehr reichlich. Es ist dies die Pflanze, deren Wurzel sich massenhaft im Baker=Guano, so wie er im Handel vorkommt, findet. Die Insel senkt sich leicht gegen die Mitte, doch erstreckt sich hier die Senkung etwa 100 Fuß von dem Gürtelrücken abwärts und beginnen dann die eine weite Ebene bildenden Guano=Lager.

Der Baker=Guano bildet eine pulvrige Masse von brauner Farbe, untermischt mit vielen Wurzelresten. Je nach dem Feuchtigkeitsgehalte ist seine Farbe heller oder dunkler. Er ist jedenfalls, sobald sein Preis die Anwendung gestattet, das beste Material für die Fabrikation der Superphosphate. Er ist so locker und fein vertheilt, daß er überall leicht von der Schwefelsäure durchdrungen wird, sein Phosphorsäuregehalt beträgt, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt, 35 bis 40 Proc. Er enthält keinen oder nur Spuren von kohlensaurem Kalk.

Die folgende Analyse von Liebig, mit welcher alle übrigen nahezu übereinstimmen, zeigt seine Zusammensetzung:

Phosphorsäure		40,270
Magnesia		2,207
Phosphorsaures Eisenoxyd		0,126
Kalk		43,379
Schwefelsäure		0,941
Chlor		0,132
Kali		0,171
Natron		0,676
Ammoniak		0,068
Salpetersäure		0,451
Organische Substanzen	Stickstoff	0,862
	Kohlenstoff	3,096
	Wasserstoff u. Sauerstoff	3,800
Sand		0,009
Wasser		3,945

Oder:

Phosphorsaurer Kalk	78,798
Phosphorsaure Magnesia	6,125
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,126
Schwefelsaurer Kalk	0,134
Sonstige Stoffe	14,950

Es dürfte unnöthig sein, die übrigen Guanosorten, von denen jedes Jahr eine neue in den Handel kommt, hier aufzuzählen. Sie sind sämmtlich im Wesentlichen phosphorsaurer Kalk, mit mehr oder weniger fremden Stoffen, wie schwefelsaurer und kohlensaurer Kalk u. dgl., vermengt. Sie haben im rohen Zustande für den Landwirth wenig Werth, da sich der phosphorsaure Kalk nicht, oder erst nach sehr langer Zeit, löst. Ihr Werth als Rohmaterial für die Fabrikation des sauren phosphorsauren Kalks richtet sich ausschließlich nach ihrem Phosphorsäuregehalt, der jedesmal durch die Analyse zu bestimmen ist.

Die Operationen der Fabrikation sind sehr einfach. Es bedarf in den meisten Fällen nichts weiter als eine Vermischung der Rohstoffe mit der Schwefelsäure. Bei der stattfindenden Zersetzung, wobei einerseits saurer phosphorsaurer Kalk, andererseits schwefelsaurer Kalk gebildet wird, wird das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser gebunden und die Masse erscheint vollständig trocken. Der saure phosphorsaure Kalk ist nämlich nicht eine Verbindung von 1 At. Kalk mit 1 At. Phosphorsäure, sondern er enthält, weil die Phosphorsäure eine dreibasische Säure ist, noch 2 At. Constitutionswasser. Ebenso scheidet sich der schwefelsaure Kalk nicht in wasserfreier Form ab, sondern als krystallisirter Gips, welcher ebenfalls 2 At. Wasser als Krystallwasser enthält. So wird das Gemisch von phosphorsaurem Kalk und Schwefelsäure, sobald die Zersetzung einmal stattgefunden hat, vollkommen trocken werden.

Die Mischung der Materialien bewerkstelligt man meistens auf einfachste Weise. Der phosphorsaure Kalk in irgend einer Form wird in einen geräumigen, flachen mit Blei ausgeschlagenen hölzernen Kasten gebracht und die berechnete Menge Schwefelsäure hinzugefügt. Durch Umstechen mit Schaufeln oder eisernen Krücken bewerkstelligt man eine möglichst innige Vermischung. Sobald die Schwefelsäure hinzukommt, tritt eine sehr heftige Reaction ein, die Masse erwärmt sich bedeutend, ein Theil des Wassers der Säure verdampft, bei Anwesenheit von kohlensaurem Kalk tritt lebhaftes Aufbrausen ein. Nach und nach gewinnt die anfangs fast flüssige Masse mehr Consistenz und nach wenig Minuten ist sie bereits so weit verdickt, daß man das Gemenge mit Schaufeln aus dem Kasten nehmen und auf Haufen werfen kann. In diesen Haufen läßt man das Superphosphat ruhig liegen, bis es vollkommen erkaltet ist, wozu einige Tage erforderlich sind. Es ist dann vollständig ausgetrocknet und kann nun gesiebt werden, um es zu einem gleichmäßigen Pulver zu zertheilen. Die festen Klumpen, welche nicht durch ein Grandsieb gehen, werden mit einer Schaufel oder einem Stampfer zerschlagen und lassen sich dann ebenfalls sieben.

Bei größerem Betriebe kann man statt des Bleikastens zur Zersetzung zweckmäßig einen Behälter anwenden, welcher von scharf gebrannten Steinen gemauert ist. Diesem Behälter giebt man eine Tiefe von 2 Fuß und eine Länge und Breite von 10 Fuß. Man versenkt ihn ganz in die Erde, damit die auf Schiebkarren herbeigebrachten Materialien bequem entleert werden können.

In der Fabrik von Lawes bei London wendet man zur Zersetzung einen geneigt liegenden bleiernen Cylinder an, in welchem die am oberen Ende eingebrachten Materialien durch eine Schnecke, welche durch eine Welle um ihre Achse gedreht wird, gemischt werden.

Je nach der Anwendung der verschiedenen Rohmaterialien sind einige Modificationen des Processes erforderlich. Am leichtesten ist die Aufschließung der Knochenkohle. Man braucht diese nur mit der Schwefelsäure von 50° B. zu mischen, um ein trocknes Product zu erhalten.

Bei anderen Materialien bekommt man leicht ein etwas feuchtes Product, welches aber vollständig zu vermeiden ist, sobald man etwa 15 bis 20 Proc. Knochenkohle zusetzt. Um Superphosphat aus Knochenmehl darzustellen, bringt man die erforderliche Menge Knochenkohle zunächst mit der Gesammtmenge der zur Zersetzung der Kohle und des Mehles erforderlichen Schwefelsäure zusammen, läßt diese auf einander einwirken und fügt dann erst das staubfein gemahlene Knochenmehl hinzu. Man erreicht dadurch den Vortheil, daß man die Knochenkohle vollständig zersetzt; sollte dann noch ein geringer Theil des Phosphats unzersetzt bleiben, so ist dieses jedenfalls als Knochenmehl zugegen und somit in einem weit leichter assimilirbaren Zustande wie in Form von Kohle. Nach diesem Zusatz von Kohle wird das Superphosphat leicht trocken.

Dem Knochenmehlsuperphosphat giebt man gern einen Zusatz von stickstoffhaltigen Substanzen, in dem Verhältniß, daß das fertige Fabrikat so viel Stickstoff enthält, wie es enthalten würde, wenn es ohne Kohle aus reinem Mehl dargestellt wäre. Man verwendet zweckmäßig zu dem Behufe die Leimbrühe, welche man beim Dämpfen der Knochen erhalten und nachher zur Syrupsconsistenz verdampft hat. Um den Wassergehalt des Leims zu compensiren, verwendet man Schwefelsäure von 60° B. und mischt dieser so viel der dicken Leimbrühe hinzu, als erforderlich ist, um den Wassergehalt der Schwefelsäure dem der Säure von 50° B. gleich zu machen. Mit dieser Mischung von Schwefelsäure mit Leimlösung schließt man dann erst die Kohle auf und fügt schließlich den Rest des Mehles zu.

Um sehr stickstoffreiche Superphosphate, von $4\frac{1}{2}$ bis 5 Proc. Stickstoff, darzustellen, vermischt man das fertige trockne Knochenmehlsuperphosphat mit schwefelsaurem Ammoniak, Hornmehl, gemahlenem Leder, Wolllumpen u. dgl. Ersteres wird entweder von chemischen Fabriken bezogen, welche es aus dem Condensationswasser der Leuchtgasfabriken herstellen, oder es wird als Nebenproduct gewonnen, wenn mit der Düngerfabrik eine Knochenbrennerei verbunden ist. Horn, Leder, Wolllumpen verhalten sich ähnlich wie die Knochen, im rohen Zustande sind sie sehr schwierig zu Pulver zu zerkleinern; dieses gelingt aber außerordentlich leicht, wenn sie auf dieselbe Weise wie die Knochen gedämpft sind. Sie lassen sich dann mit Leichtigkeit zu feinem Staub zermahlen. Der Stickstoffgehalt des Leders beträgt 9 bis 10 Proc., der der Wolllumpen und des Hornmehls 10 bis 12 Proc.

Eben so leicht wie die Aufschließung der Knochenkohle, ist die des Baker-Guanos. Es genügt, denselben mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure von 50° B. zu mischen, um ein gutes Superphosphat zu erhalten. Bei sehr großem Wassergehalt des Baker-Guano — er enthält mitunter bis 25 Proc. Feuchtigkeit — thut man wohl, ihn vorher zu trocknen, da er sonst kein trocknes Fabrikat liefert, sondern schmierig bleibt. Es ist für die Anwendung dieser Fabrikate von großer Wichtigkeit, daß sie vollständig trocken sind, wenigstens so weit, daß ihr Pulver beim Zusammendrücken in der Hand nicht mehr ballt, weil sie sonst mit der Düngerstreumaschine nicht zu vertheilen sind.

Die Phosphorite müssen vor dem Aufschließen in staubfeines Pulver verwandelt werden. Es ist dies unbedingt erforderlich, weil sie nicht, wie die Knochenkohle, poröse Körper sind, in welche die Schwefelsäure leicht eindringen und die Zersetzung bewirken kann. Sie sind so dicht, daß die Schwefelsäure gewissermaßen nur die Oberfläche eines jeden Partikelchens angreifen kann. Hat man nun in dem Pulver grobe Körner, so umkleiden sie sich mit einer Schicht schwefelsauren Kalks und der Kern bleibt unverändert. Ob diese unveränderten Kerne dann aus phosphorsaurem Kalk oder aus Sand bestehen, bleibt sich ziemlich gleichgültig, da der unaufgeschlossene Phosphorit für die Vegetation fast nutzlos ist. Außerdem hat man noch den Nachtheil, daß man eine dem unzersetzten Phosphorit entsprechende Menge Schwefelsäure überflüssig anwenden muß, welche nicht allein für den Fabrikanten und Consumenten verloren ist, sondern auch begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und so das Trocknen des Superphosphats verhindert.

Die Aufschließung der mineralischen Phosphate läßt sich außerordentlich befördern, wenn man einen Theil der Säure, etwa 7 bis 10 Proc., als Salzsäure anwendet. Die Salzsäure bildet bei der Zersetzung des phosphorsauren Kalks leicht lösliches Chlorcalcium, fügt man dann Schwefelsäure hinzu, so wird zunächst das Chlorcalcium in schwefelsauren Kalk verwandelt, die Salzsäure wird wieder regenerirt und kann von Neuem auf den dichten phosphorsauren Kalk einwirken. Durch diesen Kunstgriff, der von allen Fabriken, welche mineralische Phosphate verarbeiten, angewandt wird, lassen sich leicht gute trockne Fabrikate herstellen, was sonst kaum zu erreichen ist.

Animalische Düngerfabrikate. Unter dem Namen Fleisch- und Blutdünger, Granat- und Fisch-Guano kommen verschiedene Fabrikate in den Handel, von denen aber bislang nur das letztere einige Bedeutung erlangt hat. Es ist gewiß, daß die Abfälle des Thierreichs, wie sie in Schlachtereien ꝛc. gewonnen werden, große Bedeutung für die Düngerfabrikation haben. Sie werden jedoch bislang wenig verwerthet. Große Massen von Fleisch gehen z. B. in Südamerika und in Rußland nutzlos zu Grunde und könnten ohne große Schwierigkeit verwerthet werden. Es ist oben erwähnt, daß in Südamerika die Büffel ihrer Häute wegen getödtet werden; in Rußland werden die Thiere an vielen Orten nur geschlachtet, um den Talg zu gewinnen, das Fleisch fällt dabei in so großen Massen ab, daß es verscharrt werden muß. Noch weit größere Massen lassen sich dem Meere abgewinnen, indem beim Fischfang immer viele Thiere mitgefangen werden, welche nicht als Nahrung dienen können. Bei dem auf die Gewinnung des Thranes gerichteten Fischfang wird die Gesammtmenge des Fleisches und der Gräten dem Meere zurückgegeben. Um diese auszubeuten, sind bereits in

Neufundland, in Norwegen und in Ostpreußen Fabriken errichtet worden. Die Fische werden mit den Gräten auf dieselbe Weise, wie die Knochen, gedämpft, dann gedarrt und gemahlen. Aehnlich geschieht es an der Nordseeküste im Oldenburgischen mit den kleinen Krebsen, den Granaten oder Granälen, welche zu Zeiten in Massen gefangen und als Delicatesse verspeist werden.

Die aus den Fischen und den Granaten dargestellten Dünger enthalten in concentrirter Form die Bestandtheile des Thierkörpers. Die große Masse der organischen Substanz geht im Boden rasch in Fäulniß und Verwesung über und führt dabei die Lösung des phosphorsauren Kalks der Gräten herbei. Die Fabrikate enthalten durchschnittlich 12 Proc. Phosphorsäure und 8 bis 10 Proc. Stickstoff.

Die Kalisalze sind als Pflanzennährstoffe von derselben Bedeutung wie die Phosphate. Sie werden gegenwärtig in großen Fabriken dargestellt. Früher war man für ihre Gewinnung ausschließlich auf das Pflanzenreich angewiesen und stellte sie aus der Potasche dar. Darauf bot die Zuckerfabrikation in der Melasse das Rohmaterial dar, aus welchem zunächst durch Gährung Spiritus dargestellt und aus der Schlempe Potasche gewonnen wurde. Zum Segen der Landwirthschaft ist neuerdings eine fast unversiegliche Quelle von Kalisalzen in dem Steinsalzlager von Staßfurt entdeckt worden. Auf dieses interessante und in so hohem Grade wichtige Lager werden wir in einem späteren Artikel zurückkommen.

Untersuchung der Düngstoffe. Der Werth der Düngstoffe läßt sich auf keinerlei Weise nach ihrem Ansehen beurtheilen. Dem unredlichen Händler wird dadurch der Betrug leicht gemacht und dieses ist vielfach benutzt worden. Man sollte daher jeden Düngstoff vor der Verwendung einer genauen Analyse unterziehen. Als wesentliche Bestandtheile finden sich in den käuflichen Düngstoffen Phosphorsäure in löslicher oder unlöslicher Form und Stickstoff. Die Bestimmungsmethode des Stickstoffs ist bereits im Art. Ammoniak (Bd. I., S. 576) ausführlich beschrieben, worauf hier verwiesen werde. Es mag nur noch erwähnt werden, daß man zum Erhitzen der Verbrennungsröhre zweckmäßig in solchen Laboratorien, wo man Gas zu seiner Verfügung hat, statt des Kohlenofens den Bunsen'schen Verbrennungsofen anwendet, welcher es mit seinen vierzig Brennern sehr wohl gestattet, zwei Bestimmungen zu gleicher Zeit auszuführen.

Die Phosphorsäure bestimmt man entweder gewichtsanalytisch als phosphorsaure Magnesia $2\,MgO . PO_5$ oder durch Titriren. Von den verschiedenen Methoden, welche zum Titriren der Phosphorsäure empfohlen sind, ist nur eine brauchbar, indem sie bei möglichst leichter Ausführbarkeit durchaus sichere und scharfe Resultate gewinnen läßt. Es ist die Methode, welche auf die Zersetzung durch Uranoxydlösung und die Unlöslichkeit des phosphorsauren Uranoxyds in Essigsäure basirt ist, wobei als Indicator für die beendete Ausscheidung des phosphorsauren Uranoxyds die Reaction mit Ferrocyankalium, Blutlaugensalz, dient, welches bei dem geringsten Ueberschuß von Uransalz eine tief braunrothe Färbung hervorbringt. Die Genauigkeit der Methode ist durch zahlreiche Versuche festgestellt.

Saurer phosphorsaurer Kalk, Superphosphat. Der Werth aller dieser Fabrikate richtet sich zunächst nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure, und dieser kann allein entscheidend sein bei allen aus Knochenkohle, Knochenasche, Bakerguano und Phosphorit angefertigten Präparaten. Die meist nur geringe Menge der in diesen Präparaten enthaltenen unlöslichen Phosphorsäure kann bei der Beurtheilung des Werths nicht in Betracht kommen, denn einerseits kommt sie zu langsam zur Wirkung, um dem Landwirth von großem Nutzen sein zu können, und andererseits hat der Fabrikant es in seiner Hand, sie löslich zu machen, und hat, wenn er es nicht thut, nur einen selbst verschuldeten Schaden zu tragen. Ein Anderes ist es bei einem aus staubfeinem gedämpftem Knochenmehl angefertigten Superphosphat. In diesem finden sich gewöhnlich 10 bis 12 Proc. löslicher Phosphorsäure neben 4, 5 bis 6 Proc. unlöslicher Phosphorsäure in Form von unzersetztem Knochenmehl. Es giebt allerdings kein aus reinem Knochenmehl angefertigtes Superphosphat, sondern jeder Fabrikant ist gezwungen, eine gewisse Menge Knochenkohle zuzufügen, ohne welche das Fabrikat nie trocken zu erhalten ist. Die richtige Beurtheilung des Werths der Procente der unlöslichen Phosphorsäure kann hierdurch erschwert werden. Doch kann man unbedenklich in solchen Fällen, wo man weiß, daß die Gesammtmenge der anzuwendenden Schwefelsäure zuerst dazu benutzt wird, um die Kohle zu zersetzen, und dann erst das Knochenmehl hinzugefügt wird (Seite 85), diese Procente als Knochenmehl-Phosphorsäure betrachten und als solche in Rechnung stellen.

Die Analyse der Superphosphate umfaßt daher die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure, eventuell die der Gesammtmenge der Phosphorsäure und des Stickstoffs.

Die Phosphorsäurebestimmung ist ohne alle Schwierigkeit, sobald man es mit Phosphaten zu thun hat, welche entweder keine oder doch nur Spuren von Eisenoxyd und Thonerde enthalten, wie es bei allen Knochenmehl-, Knochenasche-, Knochenkohle- und Bakerguano-Superphosphaten der Fall ist. Bei diesen giebt das Titriren mit Uranoxydlösung scharfe und genaue Resultate.

Man verfährt dabei folgendermaßen. Eine beliebige Menge schwarzes Uranoxyd wird in Salpetersäure gelöst, wobei stets starke Entwicklung von rothen Dämpfen eintritt. Das käufliche Uranoxyd ist oxydulhaltig und man würde einen großen Fehler begehen, wenn man den Titer der Flüssigkeit nach der Menge des angewandten Uranoxyds bestimmen wollte. Die Lösung wird im Wasserbad zur Trockne verdampft, um freie Salpetersäure so weit wie möglich zu entfernen. Den Rückstand löst man in Wasser und fügt etwas essigsaures Natron zu, wodurch die immer noch vorhandene freie Salpetersäure an Natron gebunden wird. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und beliebig verdünnt.

Den Titer der Uranlösung stellt man auf eine Lösung von reiner Phosphorsäure von genau bekanntem

Gehalt und zwar von solcher Concentration, daß jeder Cubikcentimeter möglichst genau 0,005 Grm. PO_5 enthält. Um diese Lösung zu bereiten, nimmt man die reine Phosphorsäure der Apotheken, bestimmt ihren Gehalt durch die Analyse mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak, berechnet danach die Menge der zu 1 Liter Lösung erforderlichen Säure, wägt diese ab und fügt so viel reines krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, daß auf je 1 At. Phosphorsäure 3 At. Natron kommen. Das dritte Atom kohlensaures Natron bleibt dabei unzersetzt und wird durch Zusatz von Essigsäure neutralisirt Durch den Zusatz von 3 At. Natron ist man sicher, daß bei der Zersetzung niemals eine andere freie Säure auftreten kann, wie Essigsäure, und diese ist ohne Wirkung. Die Lösung des phosphorsauren Natrons wird auf 1 Liter verdünnt und nun zur endgültigen Feststellung des Titers noch eine directe Bestimmung mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak vorgenommen.

Hat man z. B. eine Phosphorsäure von 16,86 Proc. PO_5. Diese soll so weit verdünnt werden, daß in 1000 C.-C. 5 Grm. PO_5 enthalten sind. Es wird deshalb 29,650 Grm. (16,86 : 100 = 5 : 29,650) abgewogen und auf die beschriebene Weise zu einem Liter Lösung gebracht. In einem bestimmten Falle gaben 50 C.-C. dieser Lösung in zwei Versuchen a) 0,3935 $2\,MgO\,.\,PO_5$ = 0,2517 PO_5 und b) 0,397 $2\,MgO\,.\,PO_5$ = 0,2538 PO_5. Im Mittel beider Versuche enthielt also 1 C.-C. der Lösung 0,00505 PO_5.

50 C.-C. dieser Lösung oder 0,2525 Grm. PO_5 erforderten 32,2 C.-C. Uranlösung. Die Uranlösung wurde im Verhältniß von 32,2 : 50 verdünnt und nun der Titer von Neuem bestimmt. Er ergab sich dabei zu 1 C.-C. = 0,00512 Grm. PO_5. Dieser Titer wird bei allen Bestimmungen, so weit der Vorrath der Uranlösung reicht, angewandt. Die fertige Uranlösung bewahrt man in Flaschen, von etwa 1 Liter Inhalt, mit guten eingeschliffenen Stöpseln in einem dunklen Schranke.

Zur Ausführung der Analyse wird die Probe zunächst möglichst sorgfältig gemischt. Ist das Superphosphat trocken genug, so wird das Feine abgesiebt und der Rest im Porzellanmörser zerrieben und gesiebt, worauf das Ganze wieder sorgfältig gemischt wird. Beim Baker- und Sombrero-Superphosphat ist ein Sieben selten möglich, da sie meistens im Mörser zu einer schmierigen Masse zusammenballen; man kann da durch anhaltendes Zerreiben nur für eine möglichst gleichartige Mischung sorgen. Von der so zubereiteten Probe werden annähernd 20 Grm. genau abgewogen, in einer Literflasche mit etwa 800 C.-C. *kaltem* Wasser übergossen und während drei Stunden häufig umgeschüttelt. Eine drei Stunden lange Berührung mit Wasser ist durchaus genügend, um alle Phosphorsäure zu lösen. Versuche, die besonders zu dem Zweck, um die zur Lösung erforderliche Zeit zu bestimmen, angestellt wurden, ergaben, daß bei dreistündiger Einwirkung etwa 0,5 Proc. Phosphorsäure mehr gelöst wurde, als wenn man nur eine Stunde digerirte, daß aber nach 5, 12 und 24 Stunden nicht mehr gelöst ward, als nach 3 Stunden. Die Digestion mit *kaltem* Wasser ist angewandt, weil kaltes Wasser ganz genügend ist und weil eine Lösung von phosphorsaurem Kalk sich beim Erwärmen zersetzt und ein in Wasser und Essigsäure unlösliches Kalksalz abscheidet. Außerdem läuft man beim Erwärmen jedenfalls Gefahr, daß sich der saure phosphorsaure Kalk mit dem noch vorhandenen neutralen phosphorsauren Kalk zersetze und unlösliche Verbindungen eingehe. Man hat daher bei warmer Digestion immer zu fürchten, daß zu niedrige Resultate erhalten werden.

Nach 3 Stunden wird die Flüssigkeit in der Literflasche auf 1000 C.-C. gebracht, durch Umschütteln sorgfältig gemischt und eine beliebige Quantität davon durch ein trocknes faltiges Filter filtrirt.

Von dieser Flüssigkeit verwendet man 50 C.-C. zum Titriren. Die 50 C.-C. entsprechen sehr annähernd 1 Grm. Substanz, es sind mithin für jedes Procent Phosphorsäure etwa 2 C.-C. Uranlösung zu verwenden. Die Flüssigkeit wird in einer kleinen Kochflasche mit 10 C.-C. einer Flüssigkeit versetzt, welche durch Lösen von 100 Grm. krystallisirtem essigsaurem Natron, 100 C.-C. Acetum concentratum und Verdünnung bis zum Liter dargestellt ist. Auf Zusatz dieser Lösung scheidet sich etwa vorhandenes phosphorsaures Eisenoxyd ab. Ist die Menge desselben irgend wie erheblich, so ist die Titrirung überhaupt nicht anwendbar, tritt dagegen nur ein geringes Opalisiren der Flüssigkeit ein, so kann man die Gegenwart des Eisenphosphats übersehen, und wird nur sehr geringe, durchaus nicht beachtenswerthe Fehler dadurch begehen.

Die Flüssigkeit wird auf etwa 50° erwärmt, worauf man annähernd die erforderliche Menge der Uranlösung zugiebt. Hat man z. B. reichlich 20 Grm. Substanz abgewogen und erwartet etwa 15 Proc. lösliche Phosphorsäure zu finden, so läßt man gleich aus der Bürette 25 C.-C. Uranlösung zufließen. Es entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag, der sich aber erst beim Sieden vollständig abscheidet. Man erhitzt daher zum Kochen und prüft dann mit Blutlaugensalz. Zu dem Zwecke nimmt man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit und setzt ihn auf einen weißen Teller. Unmittelbar daneben bringt man mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen einer Blutlaugensalzlösung, bestehend aus etwa gleichen Volumtheilen einer gesättigten Lösung und Wasser. Sobald die beiden Tropfen in einander fließen, entsteht bei dem geringsten Ueberschuß von Uran an der Berührungsstelle sofort eine braune Zone, bei größerem Ueberschuß bildet sich ein starker brauner Niederschlag.

Zeigt die erste Probe die Abwesenheit von gelöstem Uran an, so fährt man mit dem Zusatz der Uranlösung fort und prüft jedesmal, nachdem 2 C.-C. zugegeben sind. Zuletzt wird dann der richtige Punkt überschritten, man hat aber den richtigen Gehalt innerhalb der letzten 2 C.-C. Ist z. B. bei 30 C.-C. noch keine Reaction eingetreten, bei 32 C.-C. aber schon eine sehr starke, so wiederholt man die ganze Operation, wobei man in diesem Falle gleich von vornherein 30 C.-C. Uranlösung zugiebt und nun nach jedem Zusatz von 0,2 C.-C. die Prüfung vornimmt. Durch diese Doppelbestimmung kommt man weit rascher zum Ziele, als wenn man gleich in der ersten Flüssigkeit die Operation beenden

wollte, und erreicht genauere Resultate, da man, sobald man weiß, daß der richtige Gehalt in dem Raum von 2 C.-C. liegt, nach dem Zusatz von jedesmal 0,2 C.-C. die Prüfung vornehmen kann.

Was die Empfindlichkeit der Reaction betrifft, so habe ich mich häufig davon überzeugt, daß bei Anwendung von 50 C.-C. Wasser und 10 C.-C. essigsaurem Natron die Reaction jedesmal nach Zusatz von 0,2 C.-C. Uranlösung mit großer Schärfe und Deutlichkeit eintritt. Eine Correction für diese 0,2 C.-C. Uranlösung anzubringen, ist nicht erforderlich, weil der Gehalt der Uranlösung durch Titrirung bestimmt ist und der Titer also die Correction einschließt. Bei einem größeren Gehalt der Lösung an essigsaurem Natron ist die Reaction anscheinend etwas weniger empfindlich; aber auch nur anscheinend, denn sie wird nur etwas verzögert und tritt nach Verlauf einiger Secunden deutlich ein. Bei 30 C.-C. essigsaurem Natron und 50 C.-C. Wasser geben 0,2 C.-C. Uran nach Verlauf etwa einer halben Minute durchaus scharfe Indication mit Blutlaugensalz.

Bei sehr gehaltreichen Superphosphaten, oder bei solchen, die viel freie Säure enthalten, kann der Fall eintreten, daß 10 C.-C. essigsaures Natron nicht ausreichend sind, um alle freie Säure an Natron zu binden. Man erhält dann eine Reaction auf Uran, ehe noch alle Phosphorsäure ausgefällt ist, weil die freie Säure das phosphorsaure Uranoxyd löst. Die hierbei eintretende Reaction unterscheidet sich aber von der richtigen dadurch, daß eine im ganzen Tropfen verschwimmende Färbung entsteht, während bei richtiger Beschaffung der Flüssigkeit die braune Färbung sich als scharf umgrenzte Zone darstellt. Sobald man dieses bemerkt, giebt man noch etwa 5 C.-C. essigsaures Natron zu und findet, wenn wirklich freie Säure zugegen war, daß die Reaction nun verschwindet. Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, sollte man jedesmal nach der ersten Titrirung wenigstens 5 C.-C. der essigsauren Natronlösung zugeben, zum Sieden erhitzen und von Neuem prüfen. Bleibt die Reaction constant, so war die Menge des essigsauren Natrons genügend.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung erwärmt man 50 C.-C. der Lösung unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure, fügt Ammoniak bis zum bleibenden Niederschlage und dann Essigsäure zu. Ganz klar löst sich dabei selten Alles, sondern es bleibt eine größere oder geringere Menge Eisenphosphat zurück. Ist die Menge desselben irgendwie erheblich, so ist es abzufiltriren und als $Fe_2O_3 . PO_5$ zu bestimmen. Ist dagegen nur eine Spur von Eisenphosphat zugegen, die so gering ist, daß sie die quantitative Bestimmung nicht lohnt, so wird die heiße essigsaure Lösung unmittelbar mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, um den Kalk abzuscheiden. Das Filtrat enthält alle Phosphorsäure, aber auch alles Eisenoxyd, da das abgeschiedene phosphorsaure Eisenoxyd bei Gegenwart von Essigsäure durch das oxalsaure Ammoniak zersetzt wird. Vermischt man das Filtrat mit schwefelsaurer Magnesia und dann mit Ammoniak, so fällt alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, während das Eisenoxyd als Hydrat gefällt wird. Bei ruhigem Stehen bemerkt man häufig auf der weißen phosphorsauren Ammoniak-Magnesia einen gelblichen Ring von Eisenoxydhydrat.

Neutralisirt man die Lösung vor dem Zusatz der schwefelsauren Magnesia mit Ammoniak, so wird phosphorsaures Eisen zuerst gefällt und der Rest der Phosphorsäure geht dann die Verbindung mit Magnesia ein. Man hat also in diesem Niederschlage phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mit Eisenoxydhydrat oder mit phosphorsaurem Eisenoxyd gemengt und muß also unter allen Umständen einen zu hohen Phosphorsäuregehalt finden. Hat man einige Phosphorsäure-Bestimmungen gemacht und dabei die Menge des sich aus der essigsauren Lösung abscheidenden Eisenphosphats bestimmt, so wird man sehr bald nach der Beschaffenheit des Niederschlages zu beurtheilen im Stande sein, ob eine Eisenbestimmung erforderlich ist oder nicht.

Beim Sombrero-Superphosphat wendet man den beschriebenen Gang der Gewichtsanalyse an, jedoch stets unter Berücksichtigung des Eisenphosphats. Aber auch hierbei begeht man noch einen Fehler, denn das Sombrerophosphat enthält neben dem Eisenoxyd auch Thonerde, und die phosphorsaure Thonerde wird mit dem phosphorsauren Eisenoxyd gemeinschaftlich aus der essigsauren Lösung abgeschieden. Berechnet man nun den ganzen Niederschlag als phosphorsaures Eisenoxyd, so findet man weniger Phosphorsäure, als darin enthalten ist, weil eine gleiche Menge phosphorsaure Thonerde mehr Phosphorsäure enthält, als eine gleich große Menge phosphorsaures Eisenoxyd.

Der hierdurch entstehende Fehler ist aber so gering, daß auch er bei technischen Untersuchungen übersehen werden kann. Es würde jedenfalls zu weit führen, wenn man in diesem Niederschlage noch eine Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd und der Thonerde vornehmen wollte.

Beim Titriren der Eisenoxyd- und Thonerde-haltenden Phosphatlösungen erhält man stets viel zu niedrige Resultate.

Es bleibt jetzt noch die Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure in Knochenmehlsuperphosphaten zu erwähnen. Es wird dieselbe Quantität Substanz wie bei der Darstellung der wäßrigen Lösung in die Literflasche gebracht, mit Wasser übergossen, 20 C.-C. Salpetersäure zugegeben und einige Stunden lang im Wasserbade digerirt und gekocht. Beim Umschütteln sieht man leicht, ob die Menge der Salpetersäure genügend war, indem sich bei völliger Zersetzung Alles bis auf Kohle und Sand löst. Ist nach längerer Digestion nicht Alles gelöst, so giebt man noch 10 C.-C. Salpetersäure mehr zu und erwärmt noch einige Stunden lang. Nach dem Erkalten wird zu 1000 C.-C. verdünnt und auf gewöhnliche Weise titrirt, wobei jedoch statt 10 C.-C. die doppelte Menge essigsaurer Natronlösung anzuwenden ist. Nach beendigtem Titriren der ersten Probe überzeugt man sich durch ferneren Zusatz von 10 C.-C. essigsaurem Natron, ob die angewandte Menge genügend war. Man findet auf diese Weise die Gesammtmenge der Phosphorsäure, in einer zweiten Probe wird die in Wasser lösliche Phosphorsäure bestimmt, und damit alle Daten gewonnen.

3. B. 1) Zur Gesammtmenge der Phosphorsäure. Angewandte Substanz: 20,497 Grm. = 1000 C.-C. 50 C.-C. = 34,0 C.-C. Uran (1 C.-C. = 0,00515 Grm. PO_5) = 0,1741 PO_5 . 20 = 3,482 Grm. PO_5 = 16,9 Proc.

2) Zur in Wasser löslichen Phosphorsäure. Angewandte Substanz: 21,128 Grm. = 1000 C.-C. 50 C.-C. = 25,6 C.-C. Uran = 0,1311 Grm. PO_5 . 20 = 2,622 Grm. PO_5 = 12,4 Proc.

Also: Gesammtmenge der Phosphorsäure	16,9	Proc.
Davon in Wasser löslich	12,4	„
„ „ „ unlöslich	4,5	„

Knochenmehl. Die chemische Analyse der Knochenmehle bietet nicht die geringste Schwierigkeit. Sie werden bei 100 bis 105° im Platintiegel getrocknet und bei gelinder Hitze verbrannt, bis weiße Asche zurückbleibt. Diese wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit wird vom Sande abfiltrirt und in einer 200 C.-C. Flasche aufgefangen, um zum Titriren der Phosphorsäure zu dienen. Eine Verbrennung mit Natronkalk giebt den Stickstoffgehalt.

Die Analyse ergiebt folgende Daten: Feuchtigkeit, organische Substanz und deren Stickstoffgehalt, Knochenasche und deren Phosphorsäuregehalt und endlich Sand.

Weiterer Kriterien für die chemische Reinheit des Knochenmehls bedarf es nicht. Die mechanische Beschaffenheit, den Feinheitsgrad bestimmt man durch Sieben, wozu man sich zweckmäßig der drei feinsten Siebe bedient, welche Hugershoff in Leipzig in seinem Satze liefert. Nr. 1) der Siebe hat auf einem Quadratcentimeter 1089 Maschen, Nr. 2) 484 Maschen, Nr. 3) 256 Maschen; auf einen Quadratmillimeter kommen daher bei 1) 11, bei 2) 5, bei 3) 2,5 Maschen. Der Rest, welcher auf dem Siebe Nr. 3) zurückbleibt, wird als Nr. 4) bezeichnet. Die Quantität und Beschaffenheit dieses Restes lassen dann deutlich erkennen, ob noch eigentliche Knochensplitter vorhanden sind.

So ergaben z. B. 100 Grm. Knochenmehl von:

Fabrik	A.	B.	C.
Nr. 1)	59,1	46,0	39,6
Nr. 2)	19,4	23,5	34,2
Nr. 3)	8,7	14,9	24,4
Nr. 4)	11,0	15,0	1,7
Verlust	1,8	0,6	0,1

Das Mehl Nr. 4) der Fabrik A war so fein, daß es sämmtlich durch ein Sieb von etwas größeren Maschen gegangen sein würde, das von B war etwas gröber, die geringe Menge Nr. 4) von C war dagegen unbedenklich als splittrig zu betrachten. Es ergiebt diese Untersuchung, daß die Siebe, welche in den drei Fabriken angewandt wurden, wohl nahezu gleiche Feinheit haben, der höhere Procentgehalt von Nr. 1) bei A zeigt aber deutlich, daß dort jedenfalls die besten Mahlvorrichtungen sind.

Guano. Die Untersuchung des Peru-Guano ist im Wesentlichen dieselbe, wie die des Knochenmehls, mit Ausnahme der Wasserbestimmung. 6 bis 8 Grm. Guano werden im Platintiegel vorsichtig verbrannt. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, vom Sande abfiltrirt und das Filtrat zu 200 C.-C. verdünnt. In 50 C.-C. wird die Phosphorsäure titrirt. Oder es wird im Filtrat der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak abgeschieden und vor dem Gebläse in Aetzkalk verwandelt, oder als schwefelsaurer Kalk gewogen und dann in der Flüssigkeit die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Man hat dann bestimmt organische Substanz und Feuchtigkeit, Sand, Kalk, Phosphorsäure, der Verlust giebt Magnesia und Alkalien ꝛc. In einer besonderen Probe wird der Stickstoff nachgewiesen.

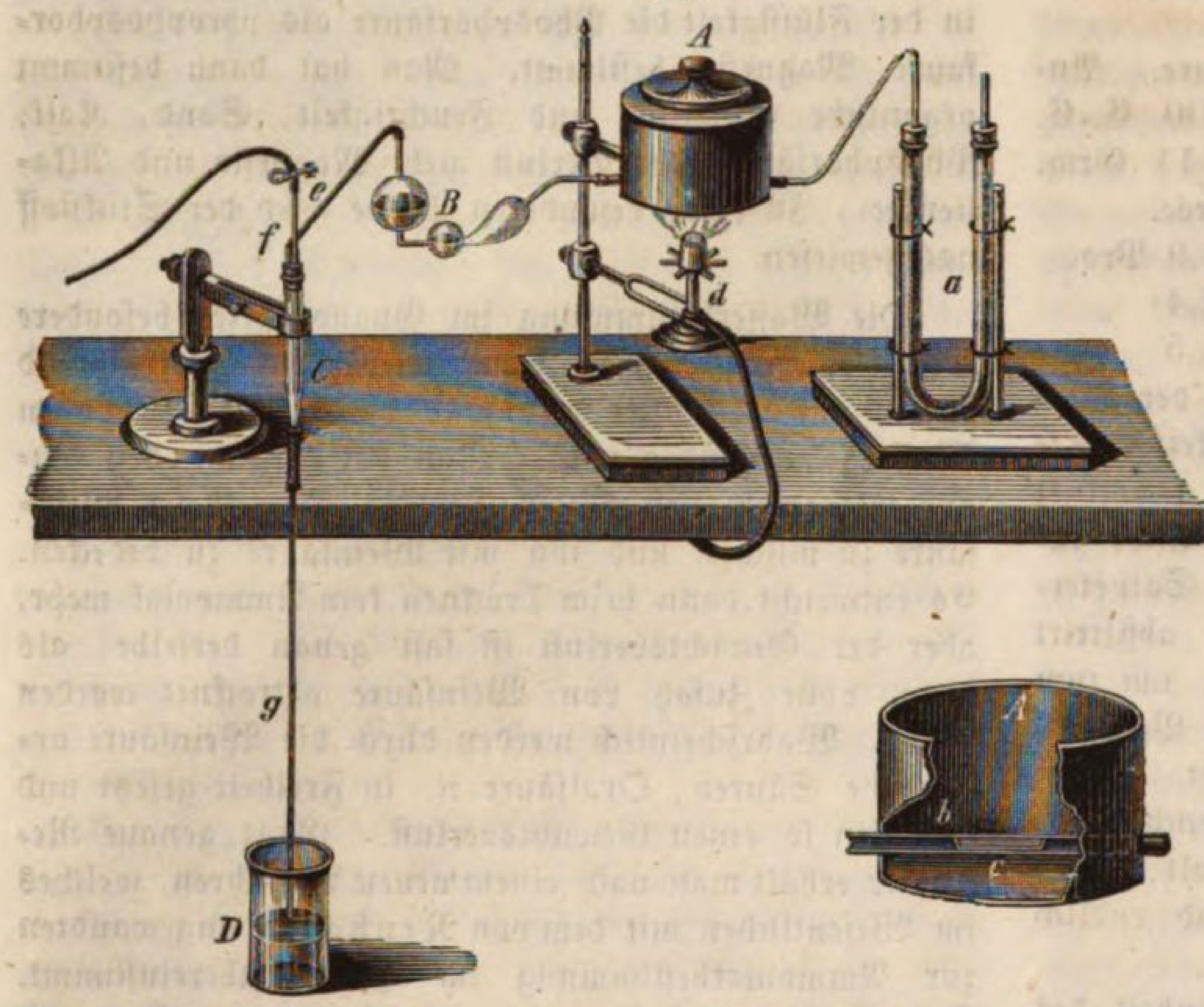
Die Wasserbestimmung im Guano bietet besondere Schwierigkeiten, weil beim Erwärmen fortwährend Ammoniak abdunstet und man daher einen zu hohen Wassergehalt finden muß. Man hat versucht, den Guano mit einem bestimmten Gewicht getrockneter Weinsäure zu mischen und ihn mit Weinsäure zu bedecken. Es entweicht dann beim Trocknen kein Ammoniak mehr, aber der Gewichtsverlust ist fast genau derselbe, als wenn ohne Zusatz von Weinsäure getrocknet worden wäre. Wahrscheinlich werden durch die Weinsäure organische Säuren, Oxalsäure ꝛc. in Freiheit gesetzt und bewirken so einen Gewichtsverlust. Ganz genaue Resultate erhält man nach einem neuen Verfahren, welches im Wesentlichen mit dem von Neubauer angewandten zur Ammoniakbestimmung im Harne übereinstimmt. Der Guano wird in einem Luftstrom getrocknet und die Luft, nachdem sie über den Guano gegangen ist, durch titrirte Schwefelsäure geleitet, wo sie das Ammoniak vollständig abgiebt. Zu dem Gewicht des trocknen Guanos wird dann die durch Rücktitriren der Schwefelsäure gefundene Menge Ammoniak hinzuaddirt.

Der dazu dienende Apparat ist in Fig. 408 dargestellt.

A ist ein Wasserbad, welches durch den Gasbrenner *d* geheizt wird, ein kleiner Kessel von Messingblech, der noch besonders vergrößert und im Durchschnitt gezeichnet ist, in welchen das Messingrohr *b* an den Enden eingelöthet ist. In letzteres schiebt man das Schiffchen *c* mit der gewogenen Menge Guano (1 bis 2 Grm.), verbindet das eine Ende von *b* mit dem Chlorcalciumrohr *a*, das andere Ende mit dem Stickstoffapparat *B*, in welchem 15 C.-C. titrirte Schwefelsäure befindlich sind. Ein Kautschukschlauch geht von der Spitze des Stickstoffapparats zu dem Saugrohr *f* des Aspirators *C*. Dieser von Stammer beschriebene, angeblich von Scheibler construirte Aspirator ist ebenso einfach wie zweckmäßig und liefert bei einem ungemein geringen Wasserbedarf einen gleichmäßigen und anhaltenden Luftstrom. Er besteht aus einem oben weiten, unten verjüngt zulaufenden Glasrohr, wozu man ein gewöhnliches gerades Chlorcalciumrohr nehmen, oder es sich aus einem im Boden zerbrochenen Reagensrohr durch Ausziehen darstellen kann. Das untere Ende wird mit einem etwa drei Fuß langen engen Glasrohr *g* verbunden; das obere Ende ist mit einem zweimal durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren gehen. Die eine *e* ist durch einen mit Stellschraube versehenen Quetschhahn verschlossen und mit einem Wasserreservoir in Verbindung. Läßt man nun durch vorsichtiges Einstellen der Schraube am Quetschhahn

Wasser tropfenweis aus *e* in das Aspiratorrohr einfließen, so wird es durch das Rohr *g* rascher abfließen,

Fig. 408.



als der nächste Tropfen durch *e* einfließt, und in Folge dessen eine große Menge von Luft aus dem Aspirator fortnehmen. Die Luft tritt durch das Saugrohr *f* und also durch den ganzen Apparat gehend in den Aspirator ein. Der Luftstrom ist ein ganz constanter, und der Wasserbedarf ein so geringer, daß während einer Stunde kaum mehr als etwa ein Liter Wasser erforderlich ist.

Bei einer auf diese Weise ausgeführten Bestimmung gaben 2,003 Grm. Guano einen Verlust von 0,322 Grm. = 16,0 Proc. Die auf Stickstoff titrirte Schwefelsäure gab beim Zurücktitriren einen Gehalt von 0,01504 Grm. Stickstoff, entsprechend 0,0279 Grm. NH_4O = 1,4 Proc. Mithin waren statt der gefundenen 16 Proc. Feuchtigkeit nur 16,0 — 1,4 = 14,6 Proc. Feuchtigkeit im Guano.

Die Bestimmung des Wassergehalts im Guano wird nur in seltenen Fällen nothwendig sein, da der Stickstoffgehalt und der Phosphorsäuregehalt des Guanos schon genügenden Anhalt zur Beurtheilung seines Werthes geben. Die Wasserbestimmung wird nur dann auszuführen sein, wenn Differenzen wegen zu feuchter Lieferung u. dgl. entstehen sollten. Gerade dann ist es um so wichtiger, eine Methode zu haben, welche zuverlässige Resultate liefert.

Stohmann.

Eisen.

Fe Atomgewicht 28 (äquivalent mit H in den sog. Oxydulsalzen)
oder fe Atomgewicht 18,66 (äquivalent mit H in den sog. Oxydsalzen).

Eisen. Die meisten Metalle, welche aus den metallurgischen Werkstätten hervorgehen, haben einen um so größeren Handelswerth, je weniger fremde Beimengungen sie enthalten. Mit dem Eisen ist es anders. Das reine Eisen findet keine oder nur eine sehr geringe technische Anwendung, dagegen sind seine verschiedenen Verbindungen mit Kohlenstoff (Roheisen, Stabeisen und Stahl) für die Zwecke des Lebens unentbehrlich. Die mannigfaltigen, technisch wichtigen Eigenschaften dieser Kohlenstoffverbindungen veranlassen verschiedene Darstellungsweisen, wodurch das Eisenhüttenwesen einen sehr bedeutenden Umfang erhält.

Das Roheisen, Gußeisen, die höchste Kohlungsstufe, ist unstreckbar, unschweißbar, in starker Hitze tropfbar flüssig, resultirt beim Verschmelzen der Eisenerze und liefert das Material für Gießereien, sowie für die Darstellung des Stabeisens und Stahles (Rohstahl).

Das Stabeisen, Schmiedeeisen, geschmeidige Eisen, die niedrigste Kohlenstoffverbindung, ist streckbar, schweißbar, weich, in den gewöhnlichen metallurgischen Feuern (außer im Bessemerofen) unschmelzbar, wird gewöhnlich aus Roheisen, seltener direct aus Erzen dargestellt und ist entweder gleich Handelswaare oder wird durch Cementiren mit Kohle oder durch Zusammenschmelzen mit Roheisen auf Stahl weiter verarbeitet.

Der Stahl, die zwischen den beiden vorhergehenden stehende Kohlungsstufe des Eisens, theilt die Streckbarkeit und Schweißbarkeit mit dem Stabeisen und die Schmelzbarkeit mit dem Roheisen, ist sehr hart und sowohl aus Roheisen, als auch aus Stabeisen und Erzen darstellbar.

Auf manchen Hüttenwerken findet noch eine weitere Veredlung und Verfeinerung der genannten Eisenverbindungen auf mechanischem Wege (Förmerei und Gießerei, Blech- und Drahtfabrikation ꝛc.) oder durch chemische Processe Statt (z. B. Tempern, Bronciren, Ueberziehen mit Metallen, Emailliren), wodurch der Umfang dieses Zweiges der Metallurgie noch vergrößert wird.

Geschichtliches. Die Entdeckung des Eisens ist in die Mythologie verflochten; es scheint dasselbe gleichzeitig mit dem Kupfer angewandt zu sein, obgleich dieses öfters in größeren Massen gediegen vorkommt, während das Eisen nur selten im gediegenen Zustande als Meteoreisen vom Himmel herabfällt und seine Erze nur

wenig Aehnlichkeit mit dem Metalle haben. Es sind jedoch schon früh Eisenerze auf Eisen benutzt. So heißt es z. B. im Hiob XXVIII, 2: das Eisen wird aus Erde (vielleicht Magneteisensand) bereitet, und Aristoteles (300 Jahre vor Christo) führt in seinem Buche „Von wunderbaren Erzählungen" an, daß die Chalybier und Myster (in Skythien) aus gewaschenem und geschlemmtem Flußsande (Magneteisensand) das ausgezeichnetste Eisen, das chalybische und mysische, herstellten. Nach anderen Stellen der Schrift war das Eisen schon 3000 Jahre vor Christo den Aegyptern und Juden bekannt und wahrscheinlich lernten beide die Kunst seiner Bereitung von den Phöniziern. Die Eisengruben auf der Insel Elba und das steyersche Eisen (Schwerter von Noricum) standen 300 bis 400 Jahre vor Christo in hohem Rufe. Zu Cäsar's Zeit (60 vor Christo) war das Eisen in England anfangs so selten, daß es mit Gold gleichen Werth hatte.

Ursprünglich behandelte man reine reiche Eisenerze in kleinen Heerden mit Holzkohlen und erhielt dabei, je nach der Beschaffenheit der Erze, bald Eisen, bald Stahl, so daß beide schon in den ersten Anfängen der Menschengeschichte neben der Bronze (Kupfer und Zinn) gebraucht sind. Aristoteles erst bediente sich bestimmter Ausdrücke für das weiche und harte Eisen (Stahl), welches letztere von griechischen Dichtern, z. B. Sophokles und Aeschylus, den Namen χάλυψ erhielt und schon früh zu Meißeln der Steinhauer, zu Wetzstählen u. dgl. verwandt wurde. Dem deutschen Worte Stahl liegt die altdeutsche Wurzel sta, das Harte, Feststehende, zum Grunde. Diese Methode der Eisen- und Stahlbereitung hat sich unter dem Namen Rennarbeit oder Luppenfrischen bis auf unsere Tage in manchen Gegenden (z. B. in den Pyrenäen, in Italien 2c.) erhalten, wo man reine, leicht reducirbare Erze, viel wohlfeiles Brennmaterial und billige Arbeitslöhne hat.

Man scheint jedoch diese Methode der Eisen- und Stahlbereitung schon früh dahin modificirt zu haben, daß man die Erze wie beim Eisenfrischprocesse in Roheisen verwandelte und dieses ohne Unterbrechung in demselben Feuer sogleich zu einem hämmerbaren Product verfrischte. In dieser Beziehung erwähnt Aristoteles bei seiner Beschreibung der Frischstahldarstellung, daß Eisen, im metallischen Zustande erhalten, durch Hitze wie Wasser flüssig gemacht werde, dann wieder erstarre und sich ein stahlhartes Product erzeuge. Unter dem flüssigen Eisen kann wohl nur Gußeisen verstanden sein, da Schmiedeeisen im Frischheerde nicht schmilzt. Noch heutigen Tages wird diese Methode der Stahlbereitung theilweise im Orient, z. B. in Indien, zur Darstellung des den Alten schon bekannten berühmten Wootzstahles ausgeführt, eines weißgrellen Roheisens, welches erst durch wiederholte Glühungen unter Kohleverlust die Eigenschaften des hämmerbaren Stahles annimmt.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, erzeugte man schon früh beim Frischen der Eisenerze Gußeisen, ohne indessen dasselbe näher zu kennen, wenigstens haben die alten Griechen und Römer keinen Gebrauch davon gemacht, während sich bei den Chinesen schon 700 vor Christo Gußeisenwerke finden. So sah Gützlaff eine gußeiserne Pagode aus jener Zeit von 40 Fuß Höhe. Agricola, der Vater der Metallurgie, braucht zwar in seinen zwölf Büchern de re metallica 1561 den Ausdruck Gußeisen noch nicht, aus seiner Beschreibung des Eisen- und Stahlfrischprocesses geht aber deutlich hervor, daß er sich dazu des Roheisens bediente, indem er vorschreibt, man solle Eisen dazu nehmen, welches gut fließt und dabei hart ist. Man solle dasselbe glühend in kleine Stücke zertheilen, dann mit Zuschlag portionsweise im Heerd niederschmelzen.

Man kam auf die absichtliche Darstellung des Roheisens für die Gießerei allmälig dadurch, daß man bei fortschreitender Eisenindustrie statt reiner, gutartiger Erze auch weniger reine, strengflüssigere Erze zu verarbeiten gezwungen wurde, was nur bei höherer Temperatur geschehen konnte, welche man durch Erhöhung der Umfassungsmauern der Frischheerde erzielte. Dadurch gelangte man zur Construction der Schachtöfen und erhielt, wie Agricola angiebt, neben einem stahlartigen Product (Wolf), welches erst bei wiederholten Glühungen guten Stahl oder Frischeisen gab, ein flüssiges Product, also Roheisen, auf der Ofensohle, welches nur nach längerer Zeit mit bedeutendem Brennmaterialaufwande in einen Stahlklumpen verwandelt werden konnte. Der Wolf wurde nach ausgebrochener Heerdbrust aus dem Ofen (Wolfs- oder Stücköfen) genommen und durch Schweißen und Schmieden weiter behandelt. Derartige Oefen waren in Krain, Kärnthen und Steyermark allgemein angewandt.

Zur Umgehung des großen Zeit- und Brennstoffaufwandes bei Umwandlung des in Wolfsöfen gebildeten flüssigen Roheisens in Stahl oder Stabeisen stach man dasselbe später aus dem Ofen ab und verarbeitete es in einem besonderen flachen Heerde auf Stabeisen oder Stahl, wodurch der Grund zu einem ununterbrochenen Ofenbetriebe (in Blase- oder Blauöfen mit geschlossener Brust) auf weißgrelles Roheisen unter Verlängerung der Ofendauer und großer Kohlenersparung gelegt wurde. Bei fortschreitender Erhöhung der Oefen erhielt man statt des weißgrellen ein flüssigeres graues Roheisen, welches statt der Bronze zuerst zu Geschützkugeln und zu grobem Geschütz verwandt wurde. Die Hochöfnerei mit Holzkohlen scheint sich in Deutschland zuerst ausgebildet, von da nach Frankreich und Schweden und von diesen Ländern nach England und Rußland verbreitet zu haben. Dieselbe gewann in Schweden unter Gustav I. Boden, Karl IX. zog um 1600 und 1607 Franzosen und Wallonen nach Schweden, Gustav Adolph Deutsche, seit welcher Zeit sich das Eisenhüttenwesen in Schweden sehr hob.

Im ersten Viertel des siebzehnten Jahrhunderts hatten sich die Eisenhohöfen in England, namentlich in der Grafschaft Sussex so vermehrt, daß die Wälder fast gänzlich verschwunden waren und die Noth zwang zur Herbeischaffung eines anderen Brennmaterials als Holzkohlen, welches in der Steinkohle gefunden wurde. Von 1627 bis 1630 wurden drei Patente auf Anwendung der Steinkohlen (See- oder Schachtkohle) zur Erzeugung von Roh- und Stabeisen genommen, von denen dasjenige von Dudley erst einen unzweifelhaften Erfolg hatte. Das um diese Zeit gegründete Eisenwerk

Colebrook Dale in Shropshire betrieb 1740 seinen Hohofen zuerst mit Steinkohlen. Es beginnt damit eine der wichtigsten, das Eisenhüttenwesen umgestaltenden Epochen; die hohe Temperatur der Steinkohlenöfen gestattete eine weit größere Roheisenproduction, als die Holzkohlenöfen, sowie die Herstellung eines hitzigeren Roheisens, was eine ausgedehntere Anwendung desselben statt Holz beim Maschinenbau und zu den verschiedensten Zwecken des Lebens zuließ. Watt und Boulton's um 1769 verbesserte Dampfmaschinen waren unter Anderm Resultate des Aufschwungs der Eisengießereien. Smeaton verwendete das Gußeisen bei seinen Mühlen und anderen Maschinen, namentlich bei Erbauung des Leuchtthurmes zu Eddystone. Während in England im Jahre 1788 noch 26 Hohöfen mit Holzkohlen und 59 mit Steinkohlen betrieben wurden, war die Zahl der Steinkohlenöfen um 1796 schon auf 121 gewachsen. Die seit 1760 in England eingeführten Cylindergebläse, durch die von Watt etwas später erfundene doppelt wirkende Dampfmaschine getrieben, lieferten Massen Wind von fast beliebig großer Pressung.

In Rußland wurde der Eisenhüttenproceß im achtzehnten Jahrhundert durch Engländer und Deutsche verbessert und die Production durch kolossale Oefen in dem Maße gesteigert, daß Stabeisen nach England ausgeführt werden konnte. In Deutschland blieb man eine Zeitlang zurück; in der zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts wurden erst die in England besonders bei der Eisengießerei gemachten Verbesserungen zuerst in Schlesien eingeführt, von wo sie nach dem Harze kamen.

Zu den wichtigsten Verbesserungen des Eisenhohofenbetriebes im Laufe dieses Jahrhunderts, welche namentlich in ökonomischer Beziehung sehr erfolgreich gewesen sind, gehören die Anwendung der erhitzten Luft und die Benutzung der Gichtgase. Nachdem schon Seddler um 1799 und Leuchs um 1822 auf die Vortheile der erhitzten Luft im Vergleich zur kalten aufmerksam gemacht, wurde erstere erst 1829 von Neilson in Glasgow auf den Clyde Iron Works in der Praxis angewandt. Die Benutzung der Gichtgase zum Kalkbrennen, Erzrösten &c. geschah zuerst 1814 von Aubertot in Frankreich; B. Sire nahm 1836 ein Patent auf die Benutzung der Gichtgase zur Stabeisenbereitung und 1837 wurde eine solche von Faber du Faur zu Wasseralfingen in Würtemberg praktisch durchgeführt. Hat man gleich die Anwendung der Gichtflamme zur Erregung sehr hoher continuirlicher Temperaturen wegen Veränderlichkeit des Hohofenganges und der Zusammensetzung der Gichtgase fast allgemein aufgegeben, so sind sie doch in vielen Fällen, wo es sich um niedrige, weniger constant bleibende Temperaturen handelt (z. B. beim Erzrösten, Kalkbrennen, zur Dampfbildung &c.) mit größtem Nutzen in Anwendung geblieben.

Die Bestrebungen der neuesten Zeit gehen dahin, durch Vergrößerung des Hohofens, und zwar weniger der Höhe, als der Weite nach, zur Ersparung von Brennmaterial die Production zu vergrößern, und müssen in dieser Beziehung die vom Rachette'schen Ofen gehegten Erwartungen noch durch die Praxis bestätigt werden.

So wie der Mangel an Holzkohlen in England zur Verwendung von Steinkohlen beim Eisenhohofenbetriebe zwang, so auch ebendaselbst zur Ersetzung des Heerdfrischens durch das Flammofenfrischen mit Steinkohlen, nachdem man vorher sich vergeblich bemüht, in Heerden mittelst Steinkohlen ein brauchbares Frischeisen zu erhalten. Der englische Eisenwerksbesitzer Cort nahm 1784 ein Patent auf das Flammofenfrischen, ging aber unter den Schwierigkeiten, welche die praktische Durchführung des neuen Processes machte, zu Grunde, und die englische Regierung wurde Eigenthümerin des Patentes, welche dasselbe dem freien Gebrauch überließ. Alsbald führte der Eisenhüttenmeister Crawshaw in Südwales dasselbe in solcher Vervollkommnung praktisch aus, daß damit eine neue Epoche in der Eisenbereitung eintrat. Es ließen sich durch das Puddeln, statt des langwierigen Heerdfrischens, weit größere Productionen billiger erzielen, so daß England alsbald Frischeisen für den Weltmarkt lieferte. Zur Bearbeitung der größeren Eisenmassen ward nach Cort's Patent statt des Zängehammers das Walzwerk eingeführt und die Walzen aus Gußeisen hergestellt. Die Walzwerke führten wieder zu Dampfkesseln von Eisenblech statt von Gußeisen, 1820 fertigte der Engländer Birkinshaw verbesserte gewalzte Eisenbahnschienen an und 1825 baute mit solchen Stephenson die erste für das Publicum bestimmte Eisenbahn von Stockton nach Darlington, nachdem er schon 1812 die erste Locomotive für die Kohlenwerke von Darlington gebaut hatte. Dampf- (1838) und Preßhammer ließen später eine Massenbearbeitung zu.

Eine Erweiterung erhielt der Puddelproceß seit Erfindung der Gasfeuerung an Orten, welchen Steinkohlen nicht zu Gebote stehen. Schon vor der Benutzung der Gichtgase (S. 99) erzeugte Bischoff in Mägdesprung brennbare Gase aus rohen Brennmaterialien; die ersten Versuche ihrer Anwendung zum Puddeln wurden 1839 und 1840 zu Jenbach in Tyrol und 1842 mit noch günstigerem Erfolge zu St. Stephan in Steiermark ausgeführt, nachdem sich die Gichtgase für diesen Zweck weniger geeignet erwiesen hatten. Siemens hat der Gasfeuerung durch Erfindung seines Regenerativofens, in welchem nicht bloß die Verbrennungsluft für die Gase, sondern diese auch selbst erhitzt werden, behuf Hervorbringung der höchsten Temperaturen einen großen Dienst erwiesen; sein Patent ist vom 2. December 1856.

Während nach Vorstehendem die Roh- und Stabeisenbereitung nach und nach die gewaltigsten Fortschritte machte, so blieb die Stahlerzeugung lange Zeit auf nahe derselben Stufe stehen, auf welcher sie vor einem Jahrtausend stand, wie sie z. B. Aristoteles beschrieben hat. Man verwandelte zwar nach Réaumur's Vorgang (seit 1722) in England schwedisches Eisen durch Cementation mit Kohle in Stahl, dieser blieb aber, durch Gärben raffinirt, immer nur ein Ersatz für ausländischen Stahl. Dadurch, daß der Uhrenfabrikant Benjamin Huntsman zu Handsworth bei Sheffield um 1730 lehrte, durch Umschmelzen des Cement- und Heerdstahls den besten Stahl (Gußstahl) zu erzeugen, trat zwar ein Umschwung in der Stahlfabrikation ein, aber das Product ist zu einer allgemeineren Verwendung bis auf den heutigen Tag wegen Erforderniß der

feuerfesten Tiegel und Oefen zu kostspielig geblieben. Erst der neuesten Zeit ist es vorbehalten, auch diese Lücke auszufüllen durch den billigen und in großen Massen zu liefernden Bessemerstahl (seit 1856), welcher zwar den feinsten Gußstahl aus dem cementirten schwedischen Eisen nie verdrängen, wohl aber immer mehr das Schmiedeeisen ersetzen wird. Die mit Gußeisen beginnenden, dann durch Schmiedeeisen ersetzten Eisenbahnschienen und Dampfkessel werden unter Anderm bereits aus Bessemerstahl hergestellt, welcher wegen seines geschmolzenen Zustandes homogener und fester als Schmiedeeisen ist, durch Härten an Festigkeit noch zunimmt, die Ausführung leichterer Constructionen zuläßt und wegen größerer Härte minder abgenutzt wird.

Mit der siderometallurgischen Praxis ist die Theorie nicht immer Hand in Hand gegangen; während besonders seit den Untersuchungen Karsten's die Natur des Roheisens näher erforscht ist, herrschen über die Constitution des Stahls und die Vorgänge bei seiner Bildung noch verschiedene Ansichten, die einer weiteren Läuterung warten.

Für die Wichtigkeit des Eisenhüttenwesens giebt die nachstehende Uebersicht der jährlichen Production Zeugniß: England 77,680,000, Frankreich 19,760,000, Nordamerika 17,000,000, Preußen 8,000,000, Oesterreich 6,770,000, Belgien 6,500,000, Rußland 5,000,000, Schweden 4,200,000, übriges Deutschland 4,000,000, Australien 1,500,000, Italien 700,000, Spanien 540,000, Norwegen 450,000 und Dänemark 400,000, zusammen 152,500,000 Zollcentner. Wollte man diese Eisenmasse in Schienen verwandeln, so würden dieselben zweimal um die Erde gelegt werden können; ein diese Eisenmasse einschließender Würfel würde 303 Fuß Seitenlänge, ein Cylinder nahezu 600 Fuß Durchmesser und 100 Fuß Höhe haben.

Roheisenerzeugung. — Eigenschaften und Analyse des Roheisens. — Roheisenarten. Beim Verschmelzen der Eisenerze in hinreichend hohen Oefen bildet sich ein kohlenstoffreiches Eisen, Roheisen, Gußeisen, welches je nach der beim Schmelzen angewandten Temperatur und den fremdartigen Beimengungen in den Schmelzmaterialien verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften annimmt. Diese Beimengungen üben entweder einen schädlichen Einfluß (z. B. Schwefel, Phosphor, Silicium, Arsen, Kupfer), oder einen günstigen (Mangan) auf das Roheisen aus.

Nach der Farbe und den damit im Zusammenhange stehenden übrigen Eigenschaften lassen sich die Roheisenarten in graue und weiße eintheilen.

Das graue Roheisen von dunkelschwarzer bis lichtgrauer Farbe. Je dunkler die Farbe, desto größer und glänzender wird auch das Korn. Dunkles, glanzloses, mattes und hartes Eisen pflegt mit Erdbasen überladen zu sein; graues Roheisen mit lichter Farbe und schwachem Glanze nennt man kurzes, weil die gegossenen Gegenstände keine Haltbarkeit besitzen und das daraus dargestellte Stabeisen kaltbrüchig ist. Dieser Fehler ist die Folge eines zu bedeutenden Phosphor- oder Siliciumgehalts. Die Textur geht aus dem vieleckig Körnigen ins Dichte über, womit ein Lichterwerden verbunden ist. Selten ist die Textur krystallinisch, und ein schuppiges Gefüge deutet auf Unreinheit. In Höhlungen des Holzkohlenroheisens, z. B. in den Wänden der verlorenen Kanonenköpfe, findet sich bisweilen krystallisirtes Eisen, meist in Form von rechtwinkligen Spitzen, nach Gurlt Achtelkohleneisen, Fe_8C, nach Tunner wahrscheinlich Krystalle, die dem reinen Eisen angehören. Solches krystallisirtes Roheisen kommt unter Anderm zu Königshütte und Gleiwitz in Oberschlesien, zu Marienhütte bei Zwickau und zu Ilsenburg am Harze häufiger vor. Alles Roheisen, welches solche baumförmig gestrickten Krystalle in vorwaltender Menge hat, ist sehr strengflüssig und sehr fest. Wenngleich Farbe, Glanz und Textur des Roheisens auf seine Qualität schließen lassen, so ist es doch nicht möglich, diese Eigenschaften in einer allgemeinen Weise zu beschreiben, und es müssen bei deren Beurtheilung noch die näheren Umstände in Rücksicht gezogen werden, unter denen das Roheisen dargestellt ist.

Das graue Roheisen ist fest und zähe, zuweilen etwas schmiedbar und so weich, daß dasselbe sich bohren, feilen, drehen und sägen läßt; daher der Name Weichfloß. Je lichter die Farbe, desto härter das Roheisen. Ein bedeutender Gehalt an Erdmetallen oder an anderen fremdartigen Substanzen vermindert in den meisten Fällen die Weichheit.

Die absolute Festigkeit des grauen Roheisens von guter Beschaffenheit ist etwa ein Drittel, die respective Festigkeit doppelt so groß als die des Stabeisens. Das bei sehr heißer Luft erblasene Eisen zeigt im Allgemeinen weniger Widerstand gegen Schlag und Stoß und weniger Festigkeit, als bei kalter Luft erblasenes, hat weniger Elasticität, bricht bei zu großer Belastung augenblicklich und giebt beim Anschlagen einen dumpfen Ton. Phosphorhaltiges graues Roheisen zeigt sich unter sonst gleichen Umständen so fest, wie anderes Roheisen.

Das specifische Gewicht ist variabel, durchschnittlich 7,1, so daß ein Cubikfuß preußisch 475 Pfd. preußisch wiegt. Graues Roheisen hat eine geringere Dichtigkeit als weißes, Holzkohlenroheisen eine größere als Kohksroheisen von gleicher Textur und Farbe, so daß letzteres auf ersterem schwimmt, umgeschmolzenes Eisen eine größere, als das resp. umzuschmelzende, phosphorhaltiges graues Eisen besitzt die geringste Dichtigkeit.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1600° C. (nach Pouillet, welcher die Schmelzpunkte der Metalle überall niedriger gefunden hat, bei 1100° C.), wobei ein plötzlicher Uebergang aus dem starren in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand stattfindet, so daß ein dünner Fluß eintritt. Beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand dehnt sich das Roheisen eben vor dem letzteren etwas aus, nimmt dann aber ein geringeres Volum ein, es schwindet und zwar etwa $^1/_{96}$. Häufig rechnet man auf einen Fuß Länge eine Linie Schwindung, wonach sich der Maßstab für die Modelle beim Gießen zu richten hat. Durch plötzliches Abkühlen nach dem Schmelzen wird das graue Roheisen in mehr oder weniger weißes verwandelt und verliert seine Weichheit und sonstigen Eigenschaften. Es kommt bisweilen vor, daß Roheisenstücke, z. B. Geschützrohre, große Ma-

schinentheile, plötzlich ohne scheinbare Veranlassung, oft mit Detonation zerspringen (das Sprechen des Eisens), wenn sie schon längere Zeit im Gebrauche waren oder sich in Ruhe befanden, wahrscheinlich die Folgen einer zu raschen Abkühlung nach dem Gießen.

Je nachdem das Roheisen mehr oder weniger gaar (grau oder halbirt) ist, zeigt es im Fluß eine verschiedene Farbe (Milch- bis Silberweiß) und erstarrt mit runzlicher (übergaares Roheisen), ebener (gaares Roheisen) oder etwas eingesenkter Oberfläche (halbirtes Roheisen), welches Verhalten bei Anwendung des Roheisens zur Gießerei von Einfluß ist und auf die Dichtigkeit der Güsse einen Einfluß hat. Halbirtes Roheisen pflegt die dichtesten Güsse zu geben. Läßt man flüssiges Roheisen allmälig erkalten, so zeigt sich auf der Oberfläche desselben ein Farbenspiel mit mehr oder weniger deutlichen, regelmäßig kommenden und verschwindenden Figuren, aus deren Habitus auf die Beschaffenheit des Roheisens geschlossen werden kann. Bei abnehmender Temperatur erscheinen auf der Oberfläche mehr oder weniger große dunkle Punkte von aus dem flüssigen Roheisen ausgeschiedenen Substanzen, welche um so größer sind, je unreiner das Roheisen. Es giebt deshalb dieses Verhalten (Probe der Förmer) ein sehr gutes praktisches Kennzeichen für die Tauglichkeit des Eisens bei der Gießerei. Es scheint besonders das Mangan zu sein, welches sich mit fremden Stoffen (namentlich Silicium und Schwefel) im Roheisen verbindet, sich oberflächlich damit ausscheidet und mehr oder weniger oxydirt wird. Richter fand in einer solchen Ausscheidung: 48,74 SiO_3, 39,45 $MnO.M_2O_3$, 3,45 FeO, 4,21 CaO, 2,28 MgO, 0,89 Al_2O_3, 0,12 CuO, 0,28 SO_3.

Gießt man flüssiges Roheisen in eine Vertiefung in Sand und sticht seitlich, wenn das Aeußere erstarrt ist, das im Innern der Grube befindliche noch flüssige Roheisen ab, so befinden sich an den erstarrten Krusten deutliche Krystalle, welche mit dem Gefüge des Roheisens, wie durch ein Mikroskop zu beobachten, im innigen Zusammenhange stehen und bei verschiedenen Roheisensorten einen verschiedenen Habitus wahrnehmen lassen. Auf diese Weise schließt Schott in Ilsenburg aus der durch das Mikroskop zu beobachtenden krystallinischen Textur des Eisens auf dessen Qualität. Wie mehrfache Versuche erwiesen haben, schwimmt festes Eisen auf flüssigem und, wie schon bemerkt, Kohksroheisen auf Holzkohlenroheisen.

Das Ausglühen verringert die Härte und Sprödigkeit aller Roheisensorten. Durch wiederholtes Erhitzen vergrößert sich das Volum des Roheisens, was von dem Kohlenstoffgehalt desselben dergestalt abzuhängen scheint, daß die Ausdehnung mit dem Gehalt an Graphit wächst, mit dem an chemisch gebundenem Kohlenstoff aber abnimmt. Man benutzt dieses Verhalten, um Gegenstände, welche beim Gusse zu klein ausfielen, z. B. Kanonenkugeln, durch Glühen auf das erforderliche Volum zu bringen.

Durch längeres Glühen bei Luftzutritt (Braten) wird das graue Roheisen unter Verlust an chemisch gebundenem Kohlenstoff und Silicium mürbe und verliert alle Gleichartigkeit und Festigkeit; das weiße Roheisen dagegen nimmt durch Verlust an Kohlenstoff Stahlnatur an, es wird weich, schmiedbar und zähe, unterscheidet sich jedoch von dem Stahl durch seine geringere Festigkeit. Durch Glühen des weißen Roheisens mit Rotheisenstein wird dieselbe Wirkung erreicht und dieses Verfahren zur Darstellung des hämmerbaren Gußeisens, eines stahlartigen Productes, angewandt, aus dem man Messer, Scheeren, Nägel, Schrauben etc. fabricirt, welche billiger zu stehen kommen als solche aus Stahl oder Eisen.

Den Uebergang des grauen Roheisens zum weißen macht das halbirte Roheisen, welches schwach und stark halbirt sein kann, je nachdem sich auf grauem Grunde weiße Flecke zeigen oder auf weißem Grunde graue.

Das weiße Roheisen hat fast die entgegengesetzten Eigenschaften des grauen. Dasselbe ist härter, schmilzt leichter (bei 1400 bis 1500° C., nach Pouillet bei 1050°), ist aber meist dickflüssiger und durchläuft bis zum Schmelzen alle Grade des Weichwerdens; spec. Gew. 7,5 bis 7,6. Das weiße Roheisen ist hellklingend, oft quarzhart und glasritzend, so daß es von der besten Feile nicht angegriffen wird; übertrifft die resp. Festigkeit des Stabeisens zuweilen um das $3\frac{1}{2}$fache, schwindet um 2 bis $2\frac{1}{2}$ Proc. in der Länge, wird beim Ablöschen außerordentlich spröde und giebt, wie bereits angeführt, beim Glühen an der Luft oder mit sauerstoffhaltigen Körpern ein stahlartiges Product (hämmerbares Gußeisen). Dabei verliert das weiße Eisen seine Farbe, sein strahliges Gefüge, seine Härte und seine Sprödigkeit; es wird körnig, grau, weich, schmiedbar und zähe. Bei zu langem Glühen geht das weiße Roheisen allmälig in Stahl, in Stabeisen, in verbranntes Eisen und endlich in Eisenoxyd über.

Wird weißes Roheisen mit größerem Kohlenstoffgehalt bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt und dann langsam abgekühlt, so nimmt es alle Charaktere des grauen Roheisens an, während graues, auf dieselbe Weise behandelt, eine schwärzere Farbe erhält und grobkörniger wird.

Gußwaaren aus weißem Roheisen oder graues Roheisen, welches durch zu rasche Abkühlung auf der Oberfläche weiß und hart geworden ist, läßt sich durch Glühen in einer Umgebung von schlechten Wärmeleitern (Kohlenpulver, Knochenasche) weich machen. Man nennt diese Operation Adouciren oder Tempern.

Man kann folgende Arten von weißem Roheisen unterscheiden: Spiegeleisen, Spiegelfloß, Spangeleisen, Rohstahleisen, Rohstahlfloß, Hartfloß, weißgaares oder dünngrelles Roheisen, silberweiß, lebhaft glänzend, großblättrig, oft aus Krystallrudimenten bestehend, welche sich unter den verschiedensten, ganz unbestimmten Winkeln schneiden. Nach Rammelsberg scheinen die einzelnen Individuen zwei- und eingliedrige Prismen zu sein, während Hausmann, Karsten und Fuchs annehmen, daß die Krystallisation dieses Eisens nicht zum isometrischen Systeme gehöre, wiewohl denselben eine genauere Bestimmung der krystallinischen Form noch nicht gelungen ist. Zuweilen zeigt das Spiegeleisen ein strahliges, sogar splittriges Gefüge, aber es zeichnet sich stets durch seine reine, weiße Farbe und durch seinen Glanz aus, wird deshalb auch wohl Spiegelfloß genannt und

wegen seiner Hauptbenutzung zur Stahlbereitung *Rohstahleisen*.

Das Spiegeleisen ist härter als alle übrigen Roheisenarten, hat Quarzhärte, ritzt Glas, wird von der Feile nicht angegriffen und läßt sich pulverisiren, schmilzt wegen seines hohen Kohlenstoffgehalts von allen weißen Roheisensorten am leichtesten und fließt dabei dünn, während die übrigen mehr teigartig werden.

Als Abarten des Spiegeleisens kommen vor: *strahlige* oder *blumige Flossen*, welche im Bruche nur kleinere, meist nach einer Seite mehr ausgedehnte, weniger deutliche Spiegelflächen zeigen, so daß sie bei bläulicher Farbe ein strahlig-faseriges oder blumiges und nicht mehr geradflächig spiegelndes Gefüge erhalten. Tritt diese Textur mehr ausgesprochen hervor, stellen sich zugleich Poren und blasige Räume ein, so wird das Eisen als *großluckige Flossen* bezeichnet; bei *kleinluckigen* zeigt sich die silberweiße Farbe am reinsten. *Gekrauste Flossen* sind auf dem Bruche körnig und haben zahlreiche, oft große Weitungen mit bunten Anlauffarben.

Das durch plötzliche Abkühlung des grauen Roheisens oder das bei zu niedriger Temperatur oder aus schwefel- und phosphorhaltigen Erzen ꝛc. erhaltene *weiße grelle Roheisen*, *Weißeisen*, nicht zu verwechseln mit *weißem Eisen vom Gaargange* bei eisenfreier Schlacke gefallen, besitzt eine strahlige, körnige oder unbestimmte Textur, lebhaften Glanz und eine ins Graue übergehende Farbe; es ist bei Weitem weniger zerbrechlich, als das Spiegeleisen und verharrt länger im teigigen Zustande als dieses.

Findet sich graues und weißes Roheisen an einem Stücke deutlich separirt, so nennt man dasselbe *spanglich* oder *streifig*.

Chemische Constitution der Roheisenarten. Die Ursache des verschiedenen physikalischen und chemischen Verhaltens von grauem und weißem Roheisen liegt nicht allein in dem verschiedenen Gehalte an Kohlenstoff, sondern vielmehr in dem Verbindungszustande desselben. Es können zwei Roheisensorten genau dieselbe Menge Kohle enthalten und doch verschieden sein. Nach *Karsten*'s Untersuchungen kann sich der Kohlenstoff im Roheisen in zwei Modificationen befinden, *chemisch* und *mechanisch gebunden*. Beide Modificationen lassen sich erkennen, wenn man graues Roheisen mit Säuren behandelt, wobei der mechanisch gebundene Kohlenstoff (*Graphit*, *Gaarschaum*, *Eisenschaum*) unzersetzt zurückbleibt, während der chemisch gebundene durch die Salzsäure in flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen, am Geruch zu erkennen, verwandelt wird. Scheidet man auf geeignete Weise, z. B. durch Chlor, Kupferchlorid ꝛc. den ganzen Kohlenstoffgehalt eines Roheisens ab, so läßt sich durch Kalilauge, Alkohol und Aether der chemisch gebundene Kohlenstoff vom Graphit weglösen. Analysen haben nun ergeben, daß *weißes Roheisen* 3,5 bis 5,93 Proc. Kohlenstoff und davon höchstens bis 1 Proc. Graphit enthält; *graues Roheisen* 3,15 bis 5,65 Proc. Kohlenstoff, wovon 2,57 bis 3,75 Proc. Graphit. Das *Spiegeleisen* hat den höchsten Kohlenstoffgehalt, meist chemisch gebunden, bis 5,93 Proc., bei den *blumigen* und *luckigen Flossen* geht der fast nur chemisch gebundene Kohlenstoff auf 4 und 3 Proc. herab.

Man kann danach im Allgemeinen sagen, im weißen Roheisen ist der Kohlenstoff mit dem Eisen chemisch verbunden, im grauen aber ein Theil desselben chemisch gebunden, ein anderer liegt als Graphit in freier mechanischer Vertheilung in der Masse des Kohleneisens.

Erfahrungsmäßig bildet sich graues Roheisen bei höherer Temperatur, als weißes; beide Arten kann man, wie bereits erwähnt, beliebig in einander überführen. Dies läßt sich nach *Gurlt* folgendermaßen erklären:

Bei einer gewissen niedrigen Temperatur, bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge Kohle und bei übrigens passenden Erzen sättigt sich das Eisen mit Kohlenstoff und es entsteht *Spiegeleisen* mit dem höchsten Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff, *Viertelkohleneisen*, $Fe_4C = 94{,}88 Fe + 5{,}12 C$ (gewöhnlich aber mit bis 5,80 Proc. Kohlenstoff) repräsentirend. Dabei ist die Schlacke eisenfrei. Fehlt es an Temperatur oder an Kohlen, so kann sich das Eisen nicht völlig mit Kohlenstoff sättigen und es entstehen die kohlenstoffärmeren *blumigen* und *luckigen* weißen Eisensorten mit resp. 4 bis 3 Proc. chemisch gebundenem Kohlenstoff bei noch eisenfreier Schlacke, bei noch mehr sinkender Temperatur unter Ansatzbildung im Schmelzofen die noch niedriger gekohlten *gekrausten Flossen*, welche schon die Eigenschaften des Stahls und Stabeisens zeigen, in der Hitze bunt anzulaufen. Wird das Spiegeleisen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verwandelt es sich, ähnlich wie die höheren Schweflungsstufen des Eisens sich zersetzen, in eine niedrigere Kohlungsstufe, in *Achtelkohleneisen*, Fe_8C, bei gleichzeitiger Ausscheidung eines Theils Kohlenstoff als *Graphit* ($2 Fe_4 C = Fe_8 C + C$); es entsteht dadurch *graues Roheisen*. Solches Achtelkohleneisen sollen die Krystalle bilden, welche man in Höhlungen von Gußstücken findet (S. 102).

Bei langsamer Abkühlung kann der abgeschiedene Kohlenstoff mit dem Auge als Graphit wahrgenommen werden, bei rascher Abkühlung nicht, wohl aber durch die Analyse, und letzterer Zustand wird durch das bei rascher Abkühlung des grauen Roheisens entstandene *weiße grelle Roheisen* dargestellt. Mit diesem abgeschreckten Weißeisen, welches alle Bestandtheile des grauen Roheisens enthält, woraus es erfolgte, ist nicht das *weiße grelle Eisen vom Rohgange* zu verwechseln, welches in Folge unvollkommener Kohlung (entweder bei einem Schwefel- und Phosphorgehalt der Erze oder bei zu niedriger Temperatur) entsteht oder anfangs hinreichend gekohlt, im Heerde des Ofens durch anwesendes oxydirtes Eisen theilweise entkohlt wird, welches letztere durch irgend welche fehlerhafte Umstände, namentlich bei zu niedriger Temperatur in oberen Ofentheilen nicht zur hinreichenden Reduction kam. Solches Eisen ist dann kohlenstoffarm und häufig schwefel- und phosphorhaltig. *Weißgaares Eisen*, aus etwas schwefel- oder phosphorhaltigen Erzen erzeugt bei eisenfreier Schlacke, enthält etwa 4 Proc. Kohlenstoff.

Je stärker man das flüssige Spiegeleisen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, um so mehr Graphit wird aus-

geschieden und es entstehen die übergaaren schwarzgrauen Roheisensorten, während bei minderer Temperatur graphitärmeres halbirtes Roheisen sich erzeugt, Gemenge von Achtel- und Viertelkohleneisen in verschiedenen Verhältnissen. Nach Kalle erhält man bei Anwendung sehr hoher Temperatur ein Product, welches nahezu aus Schmiedeeisen und Graphit besteht, so z. B. zu Spandau beim Erhitzen des Geschützroheisens, wobei ein halbirtes Eisen mit 3 Proc. Gesammtkohlenstoff resultirt, während nur 0,125 bis 0,13 Proc. Kohlenstoff chemisch gebunden sind.

Außer dem Kohlenstoff kommen in den verschiedenen Roheisensorten elektronegative (Silicium, Schwefel, Phosphor, Arsen) und elektropositive Elemente, wie Calcium, Aluminium, Mangan, Kupfer, Chrom, Vanadin, Molybdän, Titan vor, welche resp. den Kohlenstoff oder das Eisen vertreten, und zwar berechnet Gurlt eine Reihe der zuverlässigsten Roheisenanalysen auf Verbindungen von $(Fe.Mn)_4 C$; $(Fe.Mn)_8 C$; $(Fe.Mn)_4 P$; $(Fe.Mn)_8 S$; $(Fe.Mn)_4 Si$ ꝛc. Je nach der Menge des vorhandenen Mangans kann der Kohlenstoffgehalt im Roheisen variiren. Bei dem geringeren Atomgewichte des das Eisen vertretenden Mangans ist ein Roheisen um so reicher an Kohlenstoff, ohne die Maximalgrenze zu überschreiten, je mehr Mangan darin enthalten ist.

Die vorstehende höchst anschauliche Theorie von der Entstehungsweise der verschiedenen Roheisensorten und der Umwandlung des weißen Roheisens in graues leidet an wesentlichen Mängeln, auf welche neuerdings wiederholt aufmerksam gemacht worden, ohne daß man jedoch eine völlig befriedigende Theorie dafür hätte an die Stelle setzen können. Die Mängel der Gurlt'schen Theorie bestehen hauptsächlich in Nachstehendem:

a) Wie eine große Anzahl neuerer Analysen von Spiegeleisen, hauptsächlich von Bromeis, Buchner und Rammelsberg ausgeführt, darthun, kann das Spiegeleisen, ohne seine Eigenschaften zu verändern, verschiedene Mengen chemisch gebundenen Kohlenstoff und außerdem Graphit enthalten. Es giebt sogar äußerlich von gutem Spiegeleisen nicht zu unterscheidende weiße Roheisensorten, welche Phosphor und Arsen in größerer Menge enthalten.

b) Gurlt's Achtelkohleneisen hat sich, ebenfalls bei wiederholter Analysirung der in Höhlungen der Gußstücke gefundenen oktaedrischen Krystalle als kein constant zusammengesetzter Körper erwiesen; auf 1 Atom Kohlenstoff kommen meist mehr als 8 Atom Eisen.

c) Das von Gurlt eingeschlagene Analysirverfahren für das Roheisen entspricht nicht allen Anforderungen, so daß die dabei erhaltenen Resultate, auf welche seine Theorie hauptsächlich basirt ist, nicht die richtigsten sind.

Nach Rammelsberg liegt der Unterschied zwischen grauem und weißem Roheisen darin, daß, da die Hauptbestandtheile desselben, Eisen, Silicium, Phosphor und Kohlenstoff (als Diamant) regulär krystallisiren, also isomorph sind, diese Körper verschiedene isomorphe Mischungen bilden, woraus sich der Wechsel in der Zusammensetzung erklärt. Nach Anderen, z. B. nach Percy, kommt der Kohlenstoff im Eisen in zwei allotropischen Zuständen vor, als amorpher und als graphitischer. Bei sehr hoher Temperatur geht ersterer in letzteren über; man kennt aber noch nicht die näheren Umstände, unter denen sich letzterer wieder in ersteren verwandelt.

Was die Grenze zwischen Roheisen, Stahl und Stabeisen anbelangt, so nennt Karsten das Kohlenstoffeisen so lange Roheisen, als es in der Kälte unbehnbar ist, und sich bei langsamer Abkühlung noch Graphit abscheidet, was bei einem Gesammtkohlenstoffgehalt von 2,25 bis 2,3 Proc. eben noch der Fall ist. Bei dieser Grenze nimmt das Kohleneisen schon Stahlnatur an, zerfällt jedoch bei 2 Proc. Kohlenstoffgehalt noch unter dem Hammer, ist bei 1,9 Proc. kaum schmiedbar, besitzt bei 1,75 Proc. nur geringe Schweißbarkeit und scheint bei 1,4 bis 1,5 Proc. seine größte Festigkeit und Härte zu haben, welche letztere mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zwar auch größer wird, wogegen aber, wie bereits angeführt, Festigkeit und Schweißbarkeit sich vermindern. So lange das Kohleneisen noch schweißbar und schmelzbar bleibt und nach vorherigem Erhitzen durch Ablöschen so hart wird, daß mit dem Feuerstein Funken hervortreten, — hat man es mit Stahl zu thun. Eisen mit 0,5 bis 0,65 Proc. Kohlenstoff ist ein sehr weicher Stahl oder in letzterem Falle sehr hartes Stabeisen, welches bei noch etwas abnehmendem Kohlenstoffgehalt sich durch Schweißbarkeit, Schwerschmelzigkeit und Weichheit als gutes Stabeisen zu erkennen giebt.

Anwendbarkeit der verschiedenen Roheisensorten. Das aus denselben gutartigen Eisensteinen erblasene weiße Roheisen ist reiner, namentlich ärmer an Silicium, als das bei höherer Temperatur dargestellte graue Roheisen.

Man verwendet deshalb ersteres zur Stabeisen- und Stahlbereitung, wobei man nur nöthig hat, den Kohlenstoff, der sich in dem vorhandenen chemisch gebundenen Zustande leicht mit Sauerstoff verbindet, zu verbrennen. Dies wird noch dadurch befördert, daß das weiße Roheisen, namentlich die blumigen und luckigen Varietäten, beim Einschmelzen in einen teigartigen Zustand gerathen und in diesem längere Zeit verharren, wobei der Kohlenstoff rasch verbrannt und das Roheisen in Stabeisen übergeführt wird (das Frischen). Etwas anders verhält sich das Spiegeleisen. Dasselbe schmilzt anfangs sehr flüssig ein, wird dann erst teigartig und giebt hierauf seinen Kohlenstoff rasch ab, Eigenschaften, die dasselbe zur Stahlbereitung besonders tauglich machen. Während die blumigen und luckigen Eisensorten schnell in Stabeisen übergehen, wird durch das flüssige Einschmelzen des Spiegeleisens die Verbrennung des Kohlenstoffs verlangsamt und es läßt sich dann der Punkt besser bestimmen, bei welchem dasselbe so viel Kohlenstoff verloren hat, als behuf der Stahlbildung erforderlich ist. Dabei scheint das im Spiegeleisen fast immer enthaltene Mangan eine Hauptrolle zu spielen, welches eine dem Kohlenstoff fast gleiche Oxydationsfähigkeit besitzt und denselben deshalb vor zu rascher Verbrennung schützt, auch Unreinigkeiten ausscheidet (S. 103). Das weiße grelle Roheisen, durch Abkühlung des grauen Roheisens oder aus weniger gutartigen Eisensteinen entstanden, ist unrein, giebt seinen Kohlenstoff beim Frischen schnell ab und

verwandelt sich früher in Stabeisen, ehe die fremdartigen Beimengungen hinreichend abgeschieden sind. Aus der Farbe des weißen Roheisens läßt sich nicht immer auf seine chemische Beschaffenheit schließen, indem fremde Beimengungen modificirend einwirken.

Zur Anfertigung von Gußwaaren taugen sämmtliche weiße Roheisenarten nicht, weil sie bei ihrem dickflüssigen Zustande die Formen nicht gut ausfüllen und die Gußstücke zu hart ausfallen, so daß sie nicht mehr mit der Feile, dem Bohrer rc. behandelt werden können.

Dagegen eignet sich das **graue Roheisen** bei seinen entgegengesetzten Eigenschaften zur **Gießerei**. Dasselbe ist dünnflüssig, füllt bei seiner Eigenschaft, vor dem Erstarren sich nochmals auszudehnen (S. 102), die Formen aus und liefert weiche, auf mechanischem Wege leichter zu bearbeitende Güsse. Sobald dasselbe bei zu hoher Temperatur erblasen ist, wodurch es reich an Silicium und Graphit wird (Kohksroheisen), muß es vor dem Vergießen durch nochmaliges Umschmelzen von jenen Beimengungen hinreichend befreit werden. Das bei niedrigerer Temperatur dargestellte **Holzkohlenroheisen**, namentlich die halbirte Varietät, eignet sich ohne Weiteres zur Gießerei. Einen ähnlichen Einfluß, wie das Brennmaterial, übt auf die Reinheit des Roheisens die Anwendung von **erhitzter und kalter Gebläseluft**.

Ein großer Theil des producirten grauen Roheisens wird aber auch zum **Frischen**, zur Stabeisenbereitung, verwandt. Zwar geht das graue Roheisen, welches dünn einschmilzt und schwer verbrennlichen Graphit enthält, weniger schnell in Stabeisen über, als weißes Roheisen, allein es kann unter Umständen dennoch vortheilhafter sein, aus grauem, als aus weißem Roheisen Stabeisen darzustellen; z. B. wenn man in demselben Ofen gleichzeitig Roheisen zur Gießerei und Stabeisenfabrikation erzeugen muß; wenn unreine schwefel- und phosphorhaltige Erze vorliegen u. dergl. m. Würden letztere bei niedriger Temperatur auf weißes Roheisen verschmolzen, so erfolgte ein Product, aus welchem sich beim Frischen wegen zu schnellen Verbrennens des Kohlenstoffs jene schädlichen Bestandtheile nicht hinreichend abscheiden ließen, in Folge dessen sich die Qualität des Stabeisens verringerte. Durch Erzeugung von grauem Eisen aus solchen Erzen bei höherer Temperatur werden jene Beimengungen größtentheils verschlackt und demnächst beim Frischproceß unschädlich. Zwar läßt sich nicht vermeiden, daß das graue Roheisen reicher an Silicium wird, allein dieser Bestandtheil läßt sich beim Frischen selbst oder durch Zuhülfenahme einer Vorarbeit (**Feinen**) ohne Schwierigkeit beseitigen. Dieser Weg ist zwar kostspielig, aber nicht zu umgehen, um aus weniger gutartigen Erzen ein brauchbares Product darzustellen.

So wie das halbirte Eisen besonders zur Gießerei (S. 103), so ist es auch, weil bei niedrigerer Temperatur als das ganz graue erzeugt, zum Frischen geeignet.

Man pflegt auf größeren Eisenwerken die grauen Roheisensorten je nach ihrer Brauchbarkeit zu verschiedenen Arten von Stabeisen und zum Umschmelzen behuf Herstellung von Gußwaaren nach Nummern zu classificiren; Nr. 1 ist in der Regel die graueste, zum Umschmelzen am meisten geeignete Sorte.

Einfluß fremder Beimengungen. Die Brauchbarkeit des Roheisens zur Gießerei und zur Stabeisen- und Stahlbereitung wird nicht selten durch einen Gehalt an Stoffen beeinträchtigt, welche aus den Schmelzmaterialien (Eisenerzen, Brennmaterialien und Zuschlägen) in dasselbe gelangen. Folgende Substanzen üben hauptsächlich einen Einfluß auf die Qualität des Roheisens aus:

Schwefel. Bei größerem Schwefelgehalte in den Schmelzmaterialien nimmt das im Eisenhohofen aus den Eisenerzen reducirte Eisen Schwefel auf, das Schwefeleisen sickert leicht zusammen, entzieht sich dadurch einer vollständigen Kohlung und man erhält ein weißes schwefelhaltiges Product, weder für die Gießerei, noch für die Stabeisenbereitung geeignet. Ein Schwefelgehalt macht das Roheisen zwar leichtflüssiger, aber dickflüssig, dasselbe erstarrt schneller, erhält äußerlich und innerlich Höhlungen und dehnt sich beim Erkalten stark aus. Bei einem geringen Schwefelgehalt in den Schmelzmaterialien läßt sich bei hoher Temperatur ein hinreichend schwefelfreies graues Roheisen erblasen. In den grauen Gießereiroheisensorten steigt der Schwefelgehalt selten über 0,5 Proc.; Frischroheisen darf nicht mehr als 0,05 Proc. enthalten, sonst erfolgt ein rothbrüchiges Stabeisen. Kohksroheisen pflegt mehr Schwefel zu enthalten, als Holzkohlenroheisen. Für den Kanonenguß scheint ein geringer Schwefelgehalt (bis 0,1 Proc.) im grauen Eisen dessen Festigkeit zu erhöhen, während Phosphor schadet. In Schweden verschmilzt man z. B. einen schwach gerösteten, schwefelkieshaltigen Magneteisenstein auf halbirtes Kanoneneisen, welches reich an Silicium ist, dessen Gehalt daran aber durch das vorhandene Mangan gemäßigt wird. Im flüssigen Zustande besitzt schwefelhaltiges weißes Roheisen eine gelbliche Farbe, zeigt beim Herausfließen aus dem Abstiche ein lebhaftes Funkensprühen und stößt oft in dem Augenblicke, wo es erstarrt, kleine Kugeln von der Größe einer Erbse aus, welche auf der noch flüssigen Masse rotiren und nach dem Erkalten als sehr hartes, schwefelreiches, weißes Roheisen erscheinen (**Diamantroheisen** in Belgien). Das in den Blasenräumen ausgeschiedene, zuweilen krystallinische, schwefelreiche Roheisen läuft oft mit verschiedenen Farben an. Doch zeigen dieses Anlaufen auch bessere Eisensorten. Der Schwefelgehalt kann ins Roheisen hineinkommen durch Schwefelungen (Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz rc.) oder schwefelsaure Salze (Schwerspath, Gips, basisch schwefelsaures Eisenoxyd), welche sich in den Eisensteinen oder Brennmaterialien befinden.

Dem schädlichen Einflusse des Schwefels läßt sich entgegenwirken durch zweckmäßige Vorbereitung der Schmelzmaterialien (sorgfältige Handscheidung, besonders bei schwerspath- und gipshaltigen Erzen, Verwitternlassen, Auslaugen und Rösten der Erze mit oder ohne Wasserdampf zur Zerstörung der fremden Schwefelungen; Anwendung von möglichst reinen Kohks, bei deren Bereitung zur Bindung von vorhandenem Schwefel nach **Bleibtreu**'s Angabe Kalk zugesetzt worden rc.) oder beim Schmelzen selbst durch Anwendung hoher Temperatur, erhitzten Windes, eines kräftigen Gebläses, feuchter Gebläseluft und durch starke Kalkzuschläge, wobei sich dann aber graues Roheisen erzeugt. Ein Kalk-

zuschlag vermag den Schwefel nicht vollständig abzuscheiden, weil das anfangs gebildete Schwefelcalcium, im Schmelzraume des Ofens mit feuchter Gebläseluft zusammenkommend, Schwefelwasserstoffgas bildet, welches in den höheren Ofentheilen das Eisen wieder schwefeln kann. Die Kalkzuschläge nützen weniger, wenn der Schwefel im Erze selbst enthalten ist und nicht in der dasselbe begleitenden Bergart oder im Brennmaterial.

Wasserdampf, zur Zersetzung des Schwefeleisens durch die Form mit der Gebläseluft eingeführt, wirkt abkühlend und zersetzt die zur Kohlung des Eisens dienenden Cyanverbindungen, weshalb man denselben wirksamer in der Kohlensackgegend einführt. Die von Janoyer vorgeschlagene Neutralisation der schädlichen Wirkung des Schwefels durch Zusatz von phosphorhaltigem Roheisen ist illusorisch und nur in sofern wirksam, als durch Vertheilung des Schwefelgehalts in einer größeren Roheisenmasse dessen schädliche Wirkungen weniger hervortreten, während bei Bearbeitung solchen Roheisens zu Stabeisen auch die Kaltbruch erzeugende Anwesenheit von Phosphor sich kundgiebt.

Bei Erzeugung von weißem Eisen aus schwefelhaltigen Erzen ist das Mangan zur Entfernung des Schwefels sehr wirksam; es bildet sich Schwefelmangan, welches theils in die Schlacken, theils in die Ofensauen geht, theils sich auf der Oberfläche des Eisens ausscheidet.

Phosphor. Graues, phosphorhaltiges Roheisen ist sehr flüssig, erstarrt langsam, wird aber härter, spröder und minder fest (schon bei 0,5 Proc.) als das gewöhnliche graue Roheisen. Dasselbe eignet sich besonders zur Gießerei von Gegenständen, welche eine große Homogenität oder scharfe Umrisse haben müssen, bei denen es auf große Festigkeit nicht ankommt und die einer weiteren Bearbeitung durch Bohren, Drehen rc. nicht bedürfen. Bei einem Phosphorgehalte von 5,6 Proc. ist das Eisen noch zur Gießerei tauglich. Zur Darstellung von Stabeisen verwandt, ertheilt ein gewisser Phosphorgehalt des grauen Roheisens demselben die Eigenschaften des Kaltbruches (bei 0,5 Proc.), es zerspringt beim Bearbeiten in der gewöhnlichen Temperatur. Das graue, Kaltbruch erzeugende Roheisen besitzt ein sehr kleines Korn und ein dichtes Gefüge.

Das phosphorhaltige weiße Roheisen läßt sich weder zur Gießerei, noch zur Stabeisenbereitung verwenden. An seinem Bruche kann man nicht erkennen, ob dasselbe ein festes oder kaltbrüchiges Stabeisen geben wird.

Bei einem geringen Phosphorgehalte scheidet in hoher Temperatur erblasenes Eisen Graphit aus. Bei bedeutendem Phosphorgehalte und niedriger Temperatur entsteht ein leichtflüssiges Product, welches sich wegen seiner geringen Porosität nur wenig kohlt und weiß ist.

Der Phosphor kann dem Roheisen mitgetheilt werden durch phosphorhaltige Eisensteine (Raseneisensteine, Sumpferz rc.), durch dieselben begleitende Mineralien (Apatit), durch das Brennmaterial (Holzkohlenasche), den Zuschlagskalk, wenn er Versteinerungen führt rc.

Die Entfernung des Phosphors aus den Schmelzmaterialien durch vorbereitende Operationen ist außer bei der mechanischen Aufbereitung nicht möglich. Beim Schmelzen selbst sucht man denselben in passender Temperatur und bei Kalkzuschlag insoweit zu beseitigen, daß ein für gewisse Zweige der Gießerei taugliches graues Roheisen erfolgt, was aber nur gelingt, wenn die Erze nicht zu phosphorhaltig sind. Ein Mangangehalt scheint zur Beseitigung des Phosphors nicht beizutragen. Gute weiße Frischroheisensorten enthalten nicht über 0,5 Proc. Phosphor, kaltbrüchige Stabeisensorten 0,25 bis 0,30 Proc.

Ob beim Schmelzen aller Phosphor ins Roheisen geht, oder ob er sich theilweise verschlackt, darüber sind die Ansichten getheilt; Karsten meint ersteres, Berthier letzteres. Nach neueren Versuchen von Price und Nicholson wird a) beim Probiren von Eisenerzen aller Phosphor der Phosphate im Roheisen gefunden; b) die gewöhnlichen Eisenerze, wie Rotheisenstein, Thon- und Kohleneisenstein, geben bei Erzeugung von grauem Roheisen ein Product, welches allen Phosphor aus den Erzen enthält, mag man mit kalter oder mit heißer Luft blasen; c) bei Production von weißem Roheisen enthält die Schlacke Phosphorsäure von bestimmbarer Menge.

Nach Wrightson führt heiße Gebläseluft mehr Phosphor ins Roheisen, als kalte, so daß es sich behuf Darstellung von Frischroheisen empfiehlt, eine möglichst niedrige Temperatur bei hinreichenden Kalkzuschlägen anzuwenden.

Silicium. Beim Verschmelzen der Eisensteine, welches nur bei Vorhandensein von kieselerdehaltigen Substanzen möglich ist, läßt sich nicht vermeiden, daß sich bei der im Schmelzofen herrschenden Temperatur Silicium bildet, welches sich mit dem Roheisen vereinigt. Je höher die Temperatur, je saurer die Beschickung, je weniger gekohlt das Eisen und je weniger Thonerde in der Beschickung, desto größer ist gewöhnlich der Siliciumgehalt. Deshalb enthält weißes Roheisen weniger (höchstens $^1/_2$ Proc.), graues mehr (3 bis 8 Proc., selten unter 0,1 Proc.) Silicium, und zwar von letzterem Kohksroheisen mehr, als Holzkohlenroheisen, und bei heißem Winde erblasenes etwa 0,3 Proc. mehr, als bei kaltem Winde unter gleichen Umständen erzeugtes.

Es nimmt jedoch der Siliciumgehalt nicht immer im gleichen Verhältniß mit der Temperatur zu, indem es dabei auf die Silicirungsstufe der Schlacke, die Kohlungsstufe des Eisens und auf die Beschaffenheit des Erzes hinsichtlich seiner Imprägnation mit Kieselerde oder Silicaten ankommt. Auch vertreten sich Kohlenstoff und Silicium.

Das zur Gießerei und Stabeisenfabrikation gewöhnlich angewandte graue Roheisen enthält bis 2,5 Proc. Silicium; ein damit überladenes Eisen eignet sich wegen seiner Härte nicht zu allen Gußwaaren und giebt beim Frischen neben kaltbrüchigem Eisen einen bedeutenden Eisenabgang durch reichliche Bildung von Eisensilicat. Solches Eisen muß zuvor noch umgeschmolzen oder gefeint werden. Dasselbe wird trocknes, kurzes Roheisen genannt, besitzt eine lichte Farbe mit schwachem Metallglanz und erstarrt rascher. Ein Siliciumgehalt von 1 bis 1,5 Proc. im Roheisen kann unter Umständen beim Frischen, wenn dasselbe Schwefel und Phosphor enthält, zur Erlangung eines guten Stabeisens förderlich sein; die Abscheidung des Siliciums zieht den Proceß in die Länge und dabei finden auch Phosphor und Schwefel hinreichende Gelegenheit, sich abzuscheiden.

Ein zu großer Siliciumgehalt macht das Frischeisen faulbrüchig.

Silicium und Kohlenstoff scheinen sich in dem Roheisen zu ersetzen. Das graue Roheisen, mit größerem Kohlenstoffgehalte, ist zuweilen ärmer an Silicium, als das mit niederem Kohlenstoffgehalte, beide aber betragen je nach dem Grade der Ofentemperatur 4 bis 8 Proc. Den größten Siliciumgehalt besitzt das bei erhitzter Luft mit Kohks oder Anthracit erblasene graue Roheisen. Es kommt aber auch der Fall vor, daß mit dem Kohlenstoffgehalt der Siliciumgehalt steigt.

Nach Wöhler's Entdeckung des krystallinischen Siliciums ist es mehr als wahrscheinlich, daß sich solches auch im Roheisen findet und im Graphit bei der Kohlenstoffbestimmung in Rechnung gezogen wurde. Nach demselben bildet sich beim Auflösen von Siliciumeisen in Salzsäure nicht Kieselsäure, sondern Siliciumoxyd.

Wie namentlich das Verhalten des Roheisens beim Auflösen in Säuren und die Untersuchung des dabei bleibenden Rückstandes ergeben hat, scheint das Silicium in verschiedenen Verbindungen (Kohlenstoffsilicium, Kohlenstickstoff- und Stickstoffsiliciumeisen, Siliciumeisen, Schwefelsilicium) im Roheisen vorhanden zu sein und danach einen verschiedenen Einfluß auf dessen Eigenschaften auszuüben.

Mangan. Dasselbe kommt in den Eisenerzen meist als Manganoxydul oder Oxyd vor, ist schwerer reducirbar als die Oxyde des Eisens, geht deshalb zum größten Theil in die Schlacke und macht dieselbe leichtschmelzig. Die Folge davon ist die Bildung eines weißen, manganhaltigen Roheisens, welches sich aus dem bereits (S. 108) erwähnten Grunde zur Darstellung von Stahl eignet, insofern Phosphor und Schwefel nicht vorhanden sind. Zur Abscheidung des letzteren, sowie des Siliciums trägt das Mangan mit bei (S. 103), dessen Gehalt im Roheisen 4 bis 11 Proc. ausmachen kann. Durch strengflüssige Zuschläge beim Schmelzen läßt sich aus manganhaltigen Erzen auch graues, zur Gießerei verwendbares Roheisen erzeugen, sowie ein zum Frischen geeignetes, wenn ein Schwefelgehalt die Darstellung von weißem Roheisen nicht wünschenswerth erscheinen läßt. Ein größerer Mangangehalt macht graues Gießereiroheisen härter, während man dagegen einen solchen im weißen Roheisen zur Stabeisen- und namentlich zur Stahlbereitung wegen seiner reinigenden Wirkung und der eintretenden Verzögerung des Frischens für sehr erwünscht hält. Nicht selten wird z. B. das Spiegeleisen um so theurer bezahlt, je höher sein Mangangehalt. Man hat deshalb in neuerer Zeit verschiedene Mittel versucht, der leichten Verschlackbarkeit des Manganoxyduls entgegenzuwirken und dasselbe mehr ins Roheisen zu führen. Als solche haben sich zum Theil bewährt: die Herstellung einer kalkreichen Beschickung, die Anwendung einer nicht zu hohen Schmelztemperatur und der Zuschlag von rohen manganhaltigen Erzen, z. B. Spatheisensteinen, zu gerösteten. Durch das Rösten wird der isomorphe Zustand des Eisen- und Manganoxyduls aufgehoben und dadurch die Reduction des letzteren beeinträchtigt.

Kupfer, gewöhnlich nicht über 0,2 Proc., ist im Roheisen nicht schädlich, wenn dasselbe zur Gießerei verwandt werden soll, dagegen sehr unerwünscht, wenn man dasselbe zur Stahlbereitung benutzen will.

Arsen, neuerdings in vielen Roheisensorten aufgefunden, macht das Roheisen spröde, hart und sehr leichtflüssig und bewirkt, daß das daraus erzeugte Stabeisen beim Frischen schwer schweißt.

Zink. Das aus galmeihaltigen Eisenerzen erblasene Roheisen pflegt kein Zink zu enthalten; nur wenn die zinkischen Ofenbrüche von der Gicht losgebrochen werden und in großen Mengen in den Schmelzraum gelangen, so bildet sich Roheisen, welches beim Abstechen alle Kennzeichen des grauen hat, aber dennoch weiß ist, stark schwindet und gar keine Festigkeit besitzt. Dasselbe stößt beim Abstechen in der Regel Rauch und blaugrüne Zinkflammen aus.

Das aus zinkhaltigem Roheisen fabricirte Stabeisen ist im Allgemeinen von guter Qualität und zinkfrei, wie man dies beim Verpuddeln der gußeisernen Vorlagen wahrnehmen kann, welche zur Condensation des Zinks angewandt wurden. Der Eisenabgang ist beim Puddeln bedeutend, das noch bei der Behandlung in der Hitze Rauch ausstoßende Eisen läßt sich gut schweißen und wird nach öfterem Ausschweißen und Ausschmieden gut.

Zinn ertheilt dem Roheisen ein feines, stahlartiges Gefüge, Leichtflüssigkeit, hellen Klang, große Härte und doch keine übermäßige Sprödigkeit. Roheisen, welches 1 Proc. Zinn enthält, giebt ein sehr kaltbrüchiges Stabeisen, welches sich unter Ausstoßung eines weißen Rauches in der Hitze gut schmieden läßt. Solches Stabeisen enthielt nur 0,19 Proc. Zinn.

Vanadin, Molybdän, Chrom, Wolfram und Titan finden sich zuweilen im Roheisen und sollen bei der Verarbeitung desselben zu Frischeisen oder Stahl günstig wirken, und zwar entweder dadurch, daß sie in diese Producte eingehen oder daß sie sich, ähnlich wie Mangan, mit schädlichen Substanzen verbinden und dann ausscheiden. Namentlich ist ein solch günstiger Einfluß dieser Stoffe bei der Stahlbereitung nachgewiesen, weshalb man wohl absichtlich beim Verschmelzen der Eisensteine titan- und wolframhaltige Zuschläge zur Erzeugung eines für die Stahldarstellung besonders geeigneten Roheisens giebt. Ein geringer Titangehalt in den Eisenerzen, durch die Analyse nicht nachzuweisen, giebt sich häufig durch Entstehung von rothen Würfeln in Spalten des Sohlsteines zu erkennen, welche eine Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan enthalten. Nach Caron erhielt Gußeisen bei Zusatz von $1/8$ bis 1 Proc. Wolfram um so mehr Festigkeit, je größer der Zusatz, der Bruch wurde gleichmäßig fein und graulich.

Nickel und Kobalt werden zuweilen in geringen Mengen im Roheisen gefunden und scheinen dem daraus erzeugten Stabeisen unerwünschte Eigenschaften zu ertheilen.

Die Metalle der alkalischen Erden (Calcium, Magnesium) und Erden (Aluminium) werden nicht selten bei hohen Schmelztemperaturen und strengflüssiger Beschickung ins Roheisen geführt, dessen Festigkeit sie beeinträchtigen können. Bei der Stahlbereitung soll Aluminium günstig wirken. Alkalimetalle im Roheisen begünstigen beim Frischen desselben die Oxydation

des Siliciums und Kohlenstoffs und verbinden sich direct mit Schwefel, Phosphor und Arsen.

Stickstoff, schon früher und neuerdings mehrfach im Roheisen in geringen Mengen aufgefunden, sollte namentlich bei der Stahlbereitung eine Rolle spielen, was sich aber nicht bestätigt hat.

Die Schmelzmaterialien und deren Vorbereitung. Zur Darstellung des Roheisens sind Eisenerze, Brennmaterialien und meist Zuschläge erforderlich.

Eisenerze. Mit Eisenerzen bezeichnet man diejenigen eisenhaltigen Mineralien, aus denen man mit ökonomischem Gewinn ein brauchbares Eisen darstellen kann. Das Eisen findet sich sehr allgemein verbreitet und spielt in allen drei Reichen der Natur eine wichtige Rolle. Im Steinreich findet es sich bald im geschwefelten, arsenicirten und oxydirten Zustande in größeren Mengen abgelagert, bald tritt es nur in geringen Mengen als färbender Bestandtheil auf; Quellen bringen es im aufgelösten Zustande zu Tage, es findet sich in größerer oder geringerer Menge im Meerwasser, und aus der Luft fällt es als ein Bestandtheil der Meteorsteine herab. Aus dem Erdboden nehmen es die Pflanzen auf, und es sind die Aschen aller Pflanzen eisenhaltig. Durch die als Nahrungsmittel dienenden Pflanzen gelangt das Eisen in das Blut und die Knochen der Thiere und Menschen (100 Menschen enthalten etwa 1 Pfd. Eisen).

Was nun die Entstehungsweise der Eisenerze, in größerer Menge abgelagerter oxydischer Eisenverbindungen, betrifft, so scheinen dieselben wie andere Erze hier und da in Gängen und gangähnlichen Spalten aus dem Innern der Erde aufgestiegen zu sein, meist aber sind sie dadurch entstanden, daß die durch Verwesung und Vermoderung der Pflanzen gebildeten löslichen organischen Säuren, sowie kohlensäurehaltige Gewässer das Eisen der Gesteine auflösten und an geeigneten Orten aus den eisenhaltigen Gewässern sich das Eisen absetzte, indem das in Lösung befindliche organisch saure Eisenoxydulsalz an der Luft in unlösliches basisches Eisenoxydsalz überging. Auf diese Weise entstehen noch jetzt vor unseren Augen die Sumpf-, Wiesen- oder Morasterze. Hat nun auf solche Eisenablagerungen Hitze eingewirkt, so werden ihre organischen Bestandtheile zersetzt, das Eisenoxyd zum Theil reducirt und es können Magnet- und Rotheisensteine entstehen. Auch durch das Verwittern von Schwefelkies entstehen allmälig oxydische Eisenerze (Braun- und Spatheisensteine).

Die Schmelzwürdigkeit wird hauptsächlich bedingt:

1) Durch den Eisengehalt, welcher von 20 bis über 70 Proc. variirt, durchschnittlich aber 30 bis 40 Proc. beträgt. Zuweilen kann in Folge gewisser Beimengungen oder localer Verhältnisse ein ärmerer Eisenstein schmelzwürdiger sein als ein reicherer. Von dem Eisengehalt hängt die Größe der Roheisenproduction in einer bestimmten Zeit ab. Selten kommt das eisenhaltige Mineral ganz rein vor, sein Gehalt wird durch fremdartige Beimengungen herabgedrückt. Unter 15 Proc. Eisengehalt hört wohl die Schmelzwürdigkeit auf.

2) Durch den Gehalt an fremden Beimengungen der Qualität und Quantität nach. Diese üben einen günstigen oder ungünstigen Einfluß auf das Product und den Schmelzgang aus. Auf das Product wirken z. B. die schwefel-, phosphor- und arsenhaltigen Beimengungen ungünstig, manganhaltige unter gewissen Umständen günstig. Der Gehalt an Erden influirt neben dem Aggregatzustand der Eisensteine hauptsächlich auf ihre Schmelzbarkeit. Letztere pflegt vorhanden zu sein, wenn die zu verschmelzenden Eisensteine Kieselsäure, Thonerde und Kalkerde in gewissen Verhältnissen enthalten. Meist waltet die eine oder andere dieser Substanzen vor und bedarf dann zu ihrer Schmelzung (Verschlackung) des Zuschlags der fehlenden Erden. Die meisten Eisenerze kommen in Gebirgsarten vor, welche Kieselsäure und Thonerde enthalten, weshalb man dann in der Regel kalkige Zuschläge geben muß. Seltener finden sich Eisenerze, in welchen die gedachten Erden in einem solchen Verhältnisse als Mineralien (Granat, Amphibol, Feldspath, Chlorit) vorhanden sind, daß sie ohne Weiteres schmelzen. In letzterer Beziehung befinden sich einige schwedische Hütten in sehr günstiger Lage, welche beim Verschmelzen eines reichen Magneteisensteins, der Oligoklas, Amphibol, Granat 2c. enthält, ein Ausbringen haben, wie es selbst mit den besten Vorrichtungen und dem zweckmäßigsten Verfahren bei ärmeren und strengflüssigeren Eisensteinen nicht zu erreichen ist.

3) Durch den Oxydations- und Aggregatzustand des Eisenerzes. Bei Vorhandensein als Oxydul ist das Eisen geneigter zur Verschlackung und schwieriger zu reduciren als das Oxyd; ein lockeres Erz reducirt sich leichter als ein dichtes. Zu den leicht reducirbaren Erzen rechnet man Brauneisenstein, Gelbeisenstein, Thoneisenstein und Spatheisenstein, weil dieselben beim Rösten porös werden und deshalb den reducirenden Gasen beim Schmelzen ein vollständiges Eindringen gestatten, was weniger bei Eisenglanz, Rotheisenstein und Magneteisenstein der Fall ist, welche sich beim Rösten nur wenig ändern und durch die Hitze und die Abkühlung höchstens Sprünge bekommen.

Folgende Mineralien werden hauptsächlich zu den Eisenerzen gerechnet:

1) Magneteisenstein, Eisenoxyduloxyd $FeO + Fe_2O_3$ oder Fe_3O_4 mit 31 Proc. Eisenoxydul, 69 Proc. Eisenoxyd und 72,4 Proc. Eisen; krystallisirt am gewöhnlichsten im regulären Oktaeder. Spec. Gew. 4,8 bis 5,2. Härte 5,5 bis 6,5. Meist derb, in körnigen oder dichten Massen eingesprengt, auch wohl als Magneteisensand und ockrig (Eisenmulm $(FeO . MnO) Fe_2O_3$ mit 57,1 Eisen und 13,2 Mangan, auch wenig Kupferoxyd und Kieselsäure enthaltend); Bruch muschlig bis uneben; Metallglanz; eisenschwarz; Strich schwarz; undurchsichtig; meist magnetisch, oft polarisch, meist schwerschmelzig; in Salzsäure löslich. Die ähnlichen Mineralien sind außer Franklinit — welcher aber einen braunen Strich hat, mit Salzsäure Chlor entwickelt und vor dem Löthrohr auf Zink und Mangan reagirt — nicht magnetisch. Chromeisen giebt eine smaragdgrüne Boraxperle, Eisenglanz einen rothen Strich, Braunit eine violette Boraxperle, Wolfram und Fahlerz schmelzen leichter.

Der Magneteisenstein gehört zu den wichtigsten Mineralien für die Eisengewinnung und obgleich ziemlich verbreitet, kommt er doch ungleich beschränkter vor als der Hämatit. Sein Vorkommen ist besonders an die plutonischen und vulcanischen Gebirgsmassen (Granit, Syenit, Gneus, Grünstein, Chloritschiefer, Marmor, Euphotid, Hypersthenfels, Diabas, Serpentin, Dolerit, Basalt) gebunden, und zwar pflegt er selten auf Gängen, dagegen meist auf Lagern, die häufig stockförmig, zuweilen sogar stückgebirgsförmig sind, theils für sich, theils in Verbindung mit Roth- und Brauneisenstein und mancherlei Fossilien zu brechen. Der Magneteisenstein gehört zu den schwieriger zu verschmelzenden Eisenerzen; seine große Dichtigkeit setzt dem Eindringen reducirender Gase Schwierigkeiten entgegen und sein Eisenoxydulgehalt begünstigt die Eisenverschlackung. Man muß deshalb diese Erze meistens mit Zuschlägen verschmelzen, welche die Beschickung strengflüssig machen, damit bei dem langsamen Niedergang im Ofengang hinreichende Zeit zur Reduction bleibt. Die Folge davon ist meist die Bildung eines grauen Roheisens. Fremde Beimengungen können das Verschmelzen noch mehr erschweren, aber auch erleichtern. Während z. B. ein Kalkgehalt beim Rösten eine Auflockerung und dadurch leichtere Reducirbarkeit des Erzes herbeiführt, ferner gewisse Silicate (Granit, Augit, Hornblende, Feldspath etc.) die Schlackenbildung begünstigen und ein Mangangehalt die Erzeugung eines weißen Roheisens befördert, so macht ein Quarzgehalt das Erz noch strengflüssiger und das Eisen zur Verschlackung geneigter, letzteres um so mehr, je inniger der Quarz damit gemengt. Es muß dann um so mehr der Beschickung größere Strengflüssigkeit ertheilt werden. So erzeugt man z. B. aus den schwedischen Danemoraeisensteinen mit eingemengten Quarzkörnern graues Kanonengußeisen, dagegen aus solchen Eisensteinen, welche die obigen fertig gebildeten, die Schlackenbildung befördernden Silicate enthalten, ein stark halbirtes Roheisen, berühmt wegen seiner ausgezeichneten Verwendbarkeit zur Stabeisen- und Stahlfabrikation. Dieses fällt um so reiner aus, je freier die Erze von Schwefel- und Phosphorverbindungen sind. In Form von größeren Bruchstücken läßt sich der Magneteisenstein unter allen Eisenerzen am schwierigsten rösten, indem die einzelnen Stücke an ihrer Oberfläche leicht sintern und im Innern roh bleiben. Man röstet deshalb die Erze schwach und mehrere Male. Giebt höchstens 70 bis 85 Proc. Roheisen.

In besonders großen Massen und in der bedeutendsten Verbreitung findet sich der Magneteisenstein im Norden der Erde und ist besonders von großer Bedeutung für Norwegen, Schweden, Rußland und Nordamerika; weniger für die Länder im mittleren und südlichen Europa, wo er nur untergeordnet sich findet (Sachsen, Böhmen, Harz, Schlesien, Mähren, Steyermark).

In England findet sich Magneteisenstein nur untergeordnet auf Gängen in Dartmoor und anderen Theilen von Devonshire.

Die Zusammensetzung des Magneteisensteins ergiebt sich aus nachstehenden Analysen:

	Eisenoxyd.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Kieselsäure.	Bergart.
1) Schaliger Magneteisenstein von Arendal nach Karsten	73,84	21,48	2,00	2,68	—
2) Krystallis. Magneteisenstein vom Zillerthal nach v. Kobell	75,27	24,73	—	—	—
3) Krystallis. Magneteisenstein von Danemora nach Karsten	69,95	29,53	—	—	0,15
4) Derber Magneteisenstein von Thoesaker in Schweden nach Karsten	66,23	27,75	—	—	5,95
5) Derber Magneteisenstein von Gellivara in Lappland nach Karsten	69,40	28,35	—	—	—
6) Derber Magneteisenstein von Arendal in Norwegen nach Karsten	68,03	29,25	—	—	2,45
7) Krystallis. Magneteisenstein von Berggießhübel in Sachsen n. Fuchs	67,95	29,92	—	—	1,86
8) Eisenmulm von der Grube Alte Birke bei Siegen nach Genth ..	65,68	14,09	16,25	—	2,34

Nach neueren Untersuchungen enthält der schwedische Magneteisenstein durchschnittlich 66,65 oxydirtes Eisen, 3,90 Manganoxyd, 16,23 Kieselsäure, 1,46 Thonerde, 6,45 Kalkerde, 5,11 Talkerde, 3,20 Phosphorsäure, 0,23 Schwefel.

Das Magneteisenerz hat zur ersten Kenntniß des Magnetismus geführt. Plinius erzählt, die Entdeckung des Magnets sei auf dem Berge Ida von einem Hirten Namens Magnes geschehen, indem die Eisenspitze seines Stockes plötzlich am Boden festgehalten wurde.

Der Magneteisenstein kommt zuweilen in innigem Gemenge mit anderen Mineralien z. B. als Titaneisenstein und kieseliger Magneteisenstein vor und ist auch in diesem Zustande Gegenstand hüttenmännischer Bearbeitung.

Der Titaneisenstein, wahrscheinlich zusammengeschmolzene Gemenge von Magneteisen mit basisch titansaurem Eisenoxydul oder $FeO\ (Fe_2O_3 \,.\, Ti_2O_3)$ mit 65,8 Eisen und 5,9 Titan; Bruch vollkommen muschlig und stark glänzend, von unvollkommenem Metallglanz; eisenschwarz; schwarzes Pulver. Spec. Gew. 4,6 bis 4,9. Härte 6 bis 6,5; stark magnetisch, unschmelzbar, giebt mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer ein mehr oder weniger rothes Glas; findet sich besonders in Basalt und Dolerit, auch in dem Sand von Bächen und Flüssen in Böhmen, in der Eifel, im mittleren und südlichen Frankreich etc.

In Avellino im Neapolitanischen und an einigen anderen Orten wird magnetischer Eisensand in Luppenfeuern verarbeitet. Auf einer Hütte in Northampton verschmilzt man titanhaltigen Eisensand mit 70 Proc. Eisen von der Küste von Neuseeland.

Neuerdings schlägt man den Titaneisenstein und andere titanhaltige Mineralien zu anderen Eisenerzen zur Erzeugung eines für die Stahlfabrikation sehr geeigneten Materials zu (S. 114).

Titaneisen von Unkel am Rhein enthält nach Rammelsberg 39,16 Eisenoxydul, 48,07 Kupferoxyd, 11,51 Titansäure; aus dem Basalte des Virnebergs bei Rheinbreitenbach nach Rhodius: 65,87 Eisen, 24,50 Sauerstoff, 9,63 Titansäure; aus dem Chloritschiefer von

Harthau bei Chemnitz 52,52 Titansäure und 47,48 Eisenoxyd; von Horrsjöberg in Elfdahlen nach Igelström 84,24 Eisenoxyd und 15,76 Titanoxyd, von der St. Paulsbai in Canada nach Hunt: 55,00 Eisenoxyd, 23,01 Titansäure, 17,10 Eisenoxydul, 1,00 Kalkerde.

Kieseliger Magneteisenstein, ein inniges Gemenge von Magneteisenstein mit Kieselsäure, kommt auf Lagern bei Altenau am Harz in Begleitung von Schwefelkies und Granat vor, ist sehr strengflüssig, zur Eisenverschlackung sehr geneigt und wird auf der dasigen Eisenhütte vorsichtig der übrigen Schmelzbeschickung zugesetzt. Bruch muschlig ins Unebene. Schimmernd. Eisenschwarz ins Bräunlichschwarze; schwarzes Pulver. Härte 6,5. Magnetisch. Vor dem Löthrohr für sich unschmelzbar und in concentrirter Salzsäure mit Hinterlassung von viel Kieselsäure auflöslich.

2) Hämatit, Eisenoxyd, Fe_2O_3, mit 69,34 Eisen und 30,66 Proc. Sauerstoff, zuweilen bis 10 Proc. Titanoxyd enthaltend; eisenschwarz; stahlgrau oder bräunlich roth; Strich braunschwarz, rothbraun oder roth; vor dem Löthrohr schwarz und magnetisch; in Säuren oft nur langsam löslich. Läßt sich durch den rothen Strich, das Schwarz- und Magnetischwerden vor dem Löthrohr und durch die langsame Löslichkeit in Salpetersäure meist leicht von ähnlichen Mineralien unterscheiden, namentlich vom Magneteisen (schwarzer Strich), Chromeisen (brauner Strich, fast unlöslich in Säuren), Braunit (Strich schwarz), Wolfram (schmelzbar, gelber Rückstand beim Lösen in Salzsäure), Fahlerz (schmelzbar), Rothkupfererz (leicht in Salpetersäure und Aetzammoniak löslich, schmelzbar), Rothgültigerz (leicht schmelzbar), Brauneisenstein (gelblichbrauner Strich), faseriger Spatheisenstein (braust mit Säuren in der Wärme lebhaft). Es giebt zwei Modificationen des Hämatits, welche sich durch genetische Verhältnisse und damit zusammenhängende verschiedenartige Molecularzustände unterscheiden, nämlich:

a) Eisenglanz, eisenschwarz bis stahlgrau, oft mit Stahlfarben angelaufen; Strich bräunlichschwarz bis kirschroth, in dünnen Blättern blutroth schwach durchscheinend; metallglänzend; spec. Gew. 5,1 bis 5,3. Härte 6 bis 6,5; rhomboedrisch krystallisirt oder in blättrigen, körnigen, schuppigen (Eisenglimmer), schuppigfaserigen oder faserigen Massen. Findet sich vorzüglich in krystallinischen Gebirgsarten (z. B. Granit, Porphyr, Trachyt, Dolerit eingewachsen und eingesprengt, selten in jüngeren Sandstein-, Kalkstein- und Mergelgebilden, vorzüglich aber auf Lagern, die sich zuweilen zu stückgebirgsförmigen Massen erweitern, und Gängen im krystallinischen Schiefer- und Uebergangsgebirge), von mannigfaltigen Silicaten und anderen Fossilien begleitet (z. B. Quarz, Kalkstein auf Elba, Talkschiefer, Titaneisen, Schwefelkies, Rutil, Schwerspath, Apatit rc.); ist gewöhnlich reiner als Magneteisenstein. Die Hauptablagerungen trifft man im Norden, hauptsächlich in Schweden und Lappland, ferner auf der Insel Elba, wenig in Deutschland.

b) Rotheisenstein, stahlgrau, kirschroth bis blutroth; Strich blutroth; spec. Gew. unter 5; Härte 1 bis 6; nur zuweilen schwach magnetisch; dicht, faserig (rother Glaskopf), schaumig (Eisenrahm), haarförmig, ockrig; letzterer zuweilen mit anderen Mineralien gemengt und als kieseliger, thoniger, mergeliger und kalkiger Rotheisenstein auftretend; findet sich auf Lagern und Gängen in den krystallinischen, sowie in den stratificirten Gebirgsarten, vorzüglich häufig im Uebergangs- und älteren Flötzgebirge, im Zusammenhange mit darin auftretenden Diabas-, Blatterstein-, Schalstein-, Trapp- und Porphyrmassen. Je jünger die ihn führende Gebirgsart, desto mehr pflegt der Rotheisenstein mit Kalk, Mergel und Thon verunreinigt zu sein. Als Begleiter treten noch auf: Quarz, Eisenkiesel, Chalcedon, Jaspis, Kalkspath, Braunspath, Eisenspath, Schwerspath, Flußspath, Schwefel- und Selenmetalle. Weniger im Norden, als in Frankreich und Deutschland sehr verbreitet, z. B. am Harz, in Nassau, Siegen, Sachsen, Böhmen, Würtemberg, Hessen rc. Nächst dem Eisensteine der Kohlenformation bildet in England der Glaskopf die zweite sehr bedeutende Classe der benutzten Eisenerze; er findet sich daselbst weniger im älteren Gebirge in unregelmäßigen Gängen, als in der Kohlenkalkformation (Lancashire, Cumberland, Forest of Dean).

Zusammensetzung des Rotheisensteins:

	Eisenoxyd.	Manganoxyd.	Kieselsäure.	Phosphorsäure.	Thon-, Kalk- u. Talkerde.	Wasser.
1)	94	Spur	2	—	Spur	2
2)	80,95	—	16,74	0,51	0,97	0,83
3)	73,77	—	23,16	0,45	1,41	1,21
4)	92,45	—	5,63	0,19	0,65	1,08
5)	96,27	—	4,20	—	0,59	4,40
6)	63,05	5,29	22,76	—	0,49	4,40
7)	85,00	1,601	3,304	0,457	8,795	0,633

1) Faseriger R. von Framont nach d'Aubuisson. 2) R. von der Grube Engelsherberg bei Wetzlar nach Schnabel. 3) Desgleichen von der Hermannszeche daselbst. 4) Eisenrahm ebendaher. 5) und 6) Glaskopf von Whitehaven und Ulverston nach Percy. 7) Glaskopf aus dem Kohlenkalk in Somersetshire nach Mitchell; die Erden bestehen aus: 6,250 Thonerde, 1,087 Kalkerde und 1,458 Talkerde, außerdem 0,210 Schwefel.

Der Hämatit, eines der wichtigsten Mineralien für die Gewinnung des Eisens, liefert bei Abwesenheit schädlicher Beimengungen (Schwefelkies, Schwerspath, seltener Apatit) ein sowohl zur Gießerei als auch zur Stabeisenbereitung geeignetes graues Roheisen von großer Zähigkeit und Weichheit; das Roheisen von Eisenglanz wird leicht etwas dickflüssig. Der reine, dichte Hämatit ist, namentlich wenn Quarz beigemengt ist, sehr strengflüssig, daher seine Neigung, graues Roheisen zu geben; durch leichtschmelzige Beimengungen (Silicate, Kalkspath, Mergel, Braunspath, Flußspath) wird seine Zugutemachung erleichtert. Hämatit enthält im Allgemeinen weniger schädliche Substanzen beigemengt als Magneteisenstein und veredelt überhaupt, im gehörigen Verhältniß zugesetzt, eine minder gutartige Beschickung bedeutend. Der in jüngeren Formationen vorkommende rothe Thoneisenstein ist zuweilen phosphorhaltig. Eisenglanz giebt höchstens 60 bis 80 Proc., Rotheisenstein 50 bis 60 Proc. Roheisen.

3) Brauneisenstein, Eisenoxydhydrat mit varia-

beln Wassermengen, wonach man zwei verschiedene Species unterscheidet:

a) Pyrrhosiderit von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 . HO$ mit 62,9 Eisen, zuweilen gemengt mit Manganoxyd und Kieselsäure, seltener mit Kupferoxyd und phosphorsaurem Eisenoxyd, blättrig (Rubinglimmer), haarförmig (Nadeleisenstein), strahlig, schuppig, faserig (Lepidokrokit), dicht; außer der letzteren Varietät weniger wichtig für die Eisengewinnung als die folgende Species

b) von der Zusammensetzung $2 Fe_2 O_3 . 3 HO$ mit 59,9 Eisen, zuweilen Kieselsäure, Manganoxyd, Thonerde und Phosphorsäure enthaltend, von verschiedenen braunen Farben ins Schwarze, Strich gelblich braun bis ockergelb; das Pulver geglüht roth. Spec. Gew. 3,4 bis 4,2; Härte 1 bis 5,5. Für sich mehr oder weniger vor dem Löthrohre schmelzbar. Faserig (brauner Glaskopf), schlackig (Stilpnosiderit), dicht und ockrig. Die dichten Abänderungen der beiden Species lassen sich nicht dem Aeußern nach, sondern nur durch Ausmittlung des Wassergehalts unterscheiden. Im Gemenge mit Kieselthon bildet der Brauneisenstein schalig gelben Thoneisenstein (Eisenniere) und körnig gelben Thoneisenstein (Bohnen- und Linsenerz).

Der Brauneisenstein, aus der Umwandlung von Spatheisenstein und Schwefeleisen haltenden Mineralien hervorgegangen, kommt auf Gängen, Lagern, Putzen und Nestern im älteren Gebirge sowohl, als auch in tertiären Formationen in Verbindung mit Pyrrhosiderit (auf älteren Lagerstätten), mit Gelbeisenstein (auf jüngeren Lagerstätten), mit Braunsteinerzen, mit Schwerspath, Kalkspath, Braunspath, Quarz, Flußspath, mit Schwefelmetallen (Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies ꝛc.) und metallischen Salzen, z. B. Galmei vor. So findet er sich unter Anderm in bedeutender Menge im rheinischen Uebergangsgebirge in der Gegend von Siegen und im Nassauischen, in Steyermark, Kärnthen, Oberschlesien, Böhmen, Fichtelgebirge, Schwarzwald, Thüringen, weniger als Rotheisenstein am Harze, ferner in manchen außerdeutschen Ländern. England besitzt sehr bedeutende Lager von braunem Glaskopf zu Alston-Moore und Durham, der die belgischen Eisenwerke versorgt und mit Blei- und Zinkerzen vorkommt. Bedeutende Lagerstätten befinden sich in den Pyrenäen, in den baskischen Provinzen von Spanien, in Sibirien, Brasilien, Nordamerika ꝛc.

Der thonige Brauneisenstein kommt unter ähnlichen Verhältnissen wie der reine Brauneisenstein fast in allen neptunischen Gebirgsmassen vor, in manchen Kalksteinen und Dolomiten des Uebergangs- und Flötzgebirges, sowie auch in Sandsteinen verschiedener Flötz- und Tertiär-Formationen, z. B. im Kohlensandstein, in den Sandsteinen des Oolith- und Kreidegebirges, häufig begleitet von thonigem Gelbeisenstein, von Manganfossilien, Bleiglanz, Galmei, Zinkblende ꝛc. Findet sich in vielen Gegenden Deutschlands, Frankreichs und Englands; am Harze in nicht unbedeutender Menge bei der Carlshütte im Braunschweigischen und als Bohnerz in der Gegend von Steinlade und Haverlah zwischen Goslar und Hildesheim.

Analysen von Brauneisensteinen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.		14.	15.	16.
Eisenoxyd ...	85,57	84,24	75,70	80,50	82,87	76,76	80,76	19,4	70,46	55,39	66,33	57,32	44,03		73,75	77,54	78,50
Manganoxyd	1,25	2,45	—	Spur	Spur	16,56	—	8,2	—	—	6,42	—	—		10,50	2,70	1,95
Thonerde ...	—	—	—	—	—	—	2,36	11,0	5,88	12,80	7,74	1,68	8,58		—	—	—
Zinkoxyd	—	—	—	—	—	—	0,92	1,6	—	—	—	0,47	0,17		—	—	—
Kalkerde	—	—	—	—	—	0,60	—	2,4	Spur	Spur	0,41	0,13	0,13	$CaO . CO_2$	2,75	0,48	5,08
Talkerde	—	—	—	—	—	6,44	—	0,2	—	—	0,37	—	—	$MgO . CO_2$	—	1,25	4,50
Kieselsäure ..	0,57	0,63	7,61	2,25	0,67	—	4,58	48,1	13,04	22,73	12,97	30,64	38,10		—	3,55	0,85
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	Spur	0,09		—	—	—
Phosphorsäure	—	—	2,67	—	3,00	—	—	—	—	—	0,02	0,32	0,41		—	—	—
Wasser......	12,63	12,68	13,32	16,00	13,46	5,64	12,71	9,1	11,12	8,50	11,77	12,70	12,90		13,00	14,51	9,12

1) Langfaseriger Eisenstein von Hamm im Siegenschen nach Schnabel. 2) Faseriger Brauneisenstein vom Hollerterzuge bei Siegen nach Demselben. 3) Stilpnosiderit von Hamm nach Demselben. 4) Desgleichen vom Westerwald nach Ullmann. 5) Desgleichen aus dem Siegenschen nach von Kobell. 6) Dichter Brauneisenstein von Hamm im Siegenschen nach Schnabel. 7) Bohnerz vom Elligserbrink im Braunschweigischen nach Rammelsberg. 8) Bohnerz von Durlach in Baden nach Stamm. 9) Bohnerz von Kandern nach Weltzien. 10) Bohnerz von Durlach nach Riegel. 11) Linsenerz von Eßlingen in Baden nach Schill. 12) Bohnerz von Liptingen in Baden nach Demselben. 13) Dessen Bindemittel. 14) Kalkiger Brauneisenstein von Schmalkalden nach Buchholz. 15) Desgleichen vom Hüttenberg in Kärnthen nach Karsten. 16) Desgleichen von Eisenerz in Steyermark nach Demselben.

Der Brauneisenstein gehört zu den leicht reducirbaren Eisenerzen, welche in einigen Gegenden, namentlich in den französischen Pyrenäen und dem nördlichen Spanien durch die catalonische Frischschmiede unmittelbar auf Stabeisen und Stahl, sonst aber in Blau- und Hohöfen auf Roheisen verarbeitet werden. In letzterer Beziehung ist es wichtig, ob der Brauneisenstein Mangan enthält oder nicht, weil er in ersterem Falle bei sonstiger Reinheit ein zur Darstellung von Stabeisen und Stahl sehr geeignetes weißes Roheisen (bis 40 und 50 Proc.) giebt. Das daraus erblasene graue Roheisen dient zur Gießerei, fällt aber leicht etwas zu hart aus.

Bei Anwesenheit von Phosphor und Schwefel leidet die Gutartigkeit des Eisensteins und letzterer pflegt häufiger vorhanden zu sein. Von ausgezeichneter Beschaffenheit ist der leichtflüssige kalkige Brauneisenstein vom Stahlberg und der Mommel bei Schmalkalden, zu Eisenerz in Steyermark und Hüttenberg in Kärnthen. Auch der thonige Brauneisenstein wird häufig zur Eisengewinnung benutzt und giebt bei Abwesenheit schädlicher Beimengungen und einer zweckmäßigen Gattirung

ein zur Gießerei und Stabeisenbereitung gut geartetes Eisen.

4) Gelbeisenstein, Eisenoxydhydrat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 2HO$ mit 81,31 Eisenoxyd und 18,69 Wasser; ocker- bis braungelb; nierenförmig, traubig, derb, innen faserig, muschlig oder ockrig; Strich ockergelb; vor dem Löthrohr schnell roth, in der Flamme schwarz erscheinend; schwer zu schwarzer magnetischer Schlacke schmelzbar. Findet sich als Begleiter des Brauneisensteins, bildet aber auch zuweilen, namentlich in jüngeren Formationen selbstständige Massen (Nester, Kluftausfüllungen, Lager), setzt sich aus eisenvitriolhaltigen Gewässern ab (Rammelsberg bei Goslar) oder erzeugt sich fortwährend dadurch, daß durch Verwesung von Vegetabilien entstehende organische Säuren aus eisenhaltigen Gebirgsarten (Sandstein, Quarz rc.) Eisen ausziehen und anfangs lösliche Salze bilden, die dann bei Zutritt der Luft sich als basische unlösliche Salze abscheiden (Bruchberg auf dem Harze). Nach Svogreen werden in schwedischen Seen, z. B. in der Provinz Laland, in beträchtlichen Lagen Seeerze mit 20 bis 60 Proc. Eisen- und Manganoxyd durch kleine in Süßwasser lebende Thiere (Gallionella ferraginea) gebildet, welche den Eisengehalt aus dem Wasser und den erdigen Bodenbestandtheilen entnehmen. Größere Ablagerungen von Gelbeisenstein finden sich im Nassauischen, am Thüringer Wald, am Harze und anderwärts vor.

Gelbeisenstein vom Lindenberg bei Ilmenau enthielt in einer helleren (1) und dunkleren (2) Modification:

	Eisenoxyd.	Manganoxyd.	Thonerde.	Kieselsäure.	Wasser.
1)	74,96	1,82	1,32	2,51	15,67
2)	77,00	1,33	1,51	5,02	14,10

Der reine Gelbeisenstein dient, gewöhnlich in Verbindung mit Brauneisenstein, zum Eisenausbringen, kommt aber seltener in größeren Partien vor. Wichtiger für die Eisengewinnung sind seine Gemenge mit Thon und phosphorsaurem Eisenoxyd (Limonit).

a) Thoniger Gelbeisenstein, Eisenoxydhydrat $Fe_2O_3 . 2HO$ mit ungleichen Mengen von Thon und oft auch Sand, zuweilen mit Eisenkiesel, Manganoxydhydrat oder kohlensaurem Kalk; ockergelbe bis schwärzliche Massen; Strich ocker- und graulichgelb; innen matt und durchsichtig. Schaligkugelig, innen bisweilen hohl oder gefüllt; auch wohl mit losem Kerne (Adler- und Klappersteine); körnig entweder in losen Stücken oder in zusammenhängenden Massen durch Thon verbunden; derb und erdig; kommt fast in allen neptunischen Gebirgsmassen vor, erscheint oft als ein secundäres, aus thonigem Sphärosiderit entstandenes Gebilde. Die schalige Abänderung befindet sich in einzelnen Nieren besonders im Steinkohlengebirge und in der Oolithformation, die körnige Varietät bildet Lager und Ausfüllungen im Oolithgebirge und in tertiären Gebilden und der gemeine Thoneisenstein kommt auf Lagern in den genannten Flötzformationen, sowie auch besonders im Sandstein der Kreide und in gewissen Tertiärmassen vor. Als Begleiter treten auf: Kalkspath, Braunspath, Eisenspath, Quarz, Schwerspath, Gips, Cölestin, Schwefelkies, Bleiglanz, Zinkblende, Manganfossilien u. a.

Findet sich in Menge im Steinkohlengebirge der Rheinlande, in Sachsen, Böhmen, Schlesien, in der Oolithformation der Wesergegend und des südlichen Deutschlands (Baden, Würtemberg, Baiern), in einer tertiären Formation zu Mardorf in Kurhessen rc., in England und Frankreich in bedeutender Menge im Steinkohlengebirge, in Frankreich, in der Schweiz, am nördlichen Harzrande (Salzgitter) rc. in der Oolith- oder Juraformation.

Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Eisenoxyd......	53,00	69,00	69,50	49,00	41,30
Manganoxyd...	1,0	—	Spur	0,30	—
Thonerde......	6,50	7,00	5,20	1,80	6,00
Kohlens. Kalkerde	—	—	—	24,10	—
Kohlens. Talkerde	—	—	—	5,50	—
Kieselsäure.....	23,00	7,20	8,66	9,79	43,70
Wasser........	14,50	16,00	16,00	9,70	9,36

1) Körniges Erz aus der Högau nach Klaproth. 2) Desgleichen von Mont Girard nach Berthier. 3) Erdiger Eisenstein von Holzhausen in Kurhessen nach Manns. 4) und 5) Eisenstein aus der Oolithformation in Northamptonshire nach Henry.

Der sehr häufig verschmolzene thonige Gelbeisenstein liefert bei gehöriger Vorbereitung ein für die Gießerei und Stabeisenfabrikation taugliches Roheisen.

b) Limonit (Raseneisenstein, Morasterz, Sumpferz, Wiesenerz, Seeerz, Ortstein, Ohr), Eisenoxydhydrat mit phosphorsaurem Eisenoxyd und gewöhnlich mit Manganoxydhydrat, zuweilen mit kieselsaurem Eisenoxyd, Quarzsand und Thon, auch wohl mit Kalk, Talkerde, Chromoxyd, Schwefelsäure und fast stets mit dreifach basisch quellsatzsaurem Eisenoxyd; traubig, knollig, schlackig, oder derbe Massen mit muschligem, unebenem oder erdigem Bruche; gelb, braun bis schwarz und durchsichtig.

Bildet sich noch jetzt als Quellenabsatz oder durch Zersetzung von Schwefel- und Wasserkies, wobei durch Verwesen organischer Substanzen erzeugte Säuren thätig sind; wird von seiner Bildungsstätte oft weggeführt, z. B. in manchen Gegenden in Seen (Seeerz). Kommt theils in einzelnen kleineren Stücken von der verschiedensten Form und Größe, theils in größeren Klumpen oder in zusammenhängenden Lagen von abweichender Stärke, mehr oder weniger Sand einhüllend, vor.

Reichliche Bildungen dieses Eisensteines finden sich im östlichen und nördlichen Deutschland (Schlesien, Lausitz, Pommern, Mark Brandenburg, Lüneburg, Westphalen, Bruchberg auf dem Oberharz rc.), in Holland, Dänemark, Schweden, Rußland rc.

Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisenoxyd....	61,00	67,46	65,56	67,59	70,05	62,20
Manganoxyd..	7,00	3,19	3,87	1,45	1,78	7,60
Phosphorsäure	2,50	0,67	1,13	0,18	0,34	1,60
Schwefelsäure.	—	3,07	Spur	0,21	Spur	Spur
Kieselsäure...	6,00	7,00	7,15	7,89	8,03	16,60
Thonerde....	—	—	5,09	4,18	1,50	2,20
Kalkerde.....	—	0,90	0,82	0,47	2,31	1,60
Talkerde.....	—	—	0,15	0,23	0,12	3,73
Wasser und organ. Säure	19,00	17,00	16,22	17,81	15,87	10,90

1) Limonit aus der Lausitz nach d'Aubuisson. 2) Limonit von Auer bei Moritzburg nach Bischoff. 3) bis 6) schwedische Limonite nach Svanberg.

Der Limonit, sehr leichtflüssig und leicht reducirbar, wird hauptsächlich auf graues Roheisen verschmolzen, welches wegen seiner Dünnflüssigkeit zur Eisengießerei verwandt wird, weniger zur Stabeisenbereitung wegen seines oft nicht unbedeutenden Phosphorgehalts, welcher Kaltbruch erzeugt. Liefert 30 bis 50 Proc. Roheisen.

5) Spatheisenstein, Sphärosiderit, Stahlstein, Flinz, kohlensaures Eisenoxydul $FeO.CO_2$ = 62,0 Proc. Eisenoxydul = 48,2 Proc. Eisen mit einem abweichenden Gehalte von höchstens 20 Proc. kohlensaurem Manganoxydul, außerdem oft mit unbestimmten Mengen von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk und zuweilen mit kohlensaurem Zinkoxyd, krystallisirt rhomboedrisch mit oft sattelförmig gekrümmten Rhomboedern, auch krystallinisch, derb, nierenförmig, mit faseriger Textur (Sphärosiderit), schuppig, körnig oder dicht. Spec. Gew. 3,7 bis 3,9; Härte 3,5 bis 4,5; weiß, gelblich, grau, gelblichbraun und durch Verwitterung schwärzlichbraun; vor dem Löthrohr schwarz, magnetisch und schmelzbar. Durch Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit oxydirt sich der Spatheisenstein unter Verlust von Kohlensäure höher, wodurch sich Farbe, Glanz, Structur, Festigkeit und Schwere verändern und seine Zugutemachung vortheilhafter wird (Weißerz und Blau- oder Braunerz, unreifer und reifer Spatheisenstein).

Derselbe findet sich am häufigsten in Nestern, Stöcken, Lagern und Gängen für sich oder in Begleitung von Kalkspath, Flußspath, Schwerspath, Quarz, Hämatit, Brauneisenstein, Braunstein, Bleiglanz, Kupferkies ꝛc. im krystallinischen Schiefergebirge, im Uebergangskalkstein, sowie im älteren oder jüngeren Flötzgebirge, z. B. im Siegenschen, Nassauischen, am Thüringer Wald, in Steyermark und Kärnthen; am Harze nesterartig im Kalkstein des Iberges bei Grund.

Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Eisenoxydul . . .	47,10	43,59	43,83	44,9	47,96	34,0	52,12
Eisenoxyd	—	—	11,30	—	—	—	2,75
Manganoxydul .	7,65	17,87	7,31	10,3	9,50	4,8	6,83
Thonerde	—	—	—	—	—	—	1,63
Kalkerde	0,34	0,08	—	1,0	—	1,2	1,75
Magnesia	2,45	0,24	2,44	1,6	3,12	0,7	2,29
Kieselsäure	—	—	—	—	—	—	1,62
Kohlensäure . . .	36,45	38,22	35,12	37,0	39,5	57,5	35,92
Thon	4,60	—	—	—	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	—	—	0,45

1) und 2) Spatheisenstein vom Hollerterzuge und Alte Birke im Siegenschen nach Schnabel. 3) Spatheisenstein von der Wölch in Kärnthen, theilweise in Brauneisenstein übergegangen, nach Kosengarten. 4) und 5) Spatheisenstein vom Stahlberge bei Müsen nach Berthier und Karsten. 6) Traubiger Spatheisenstein von Eulenlohe im Fichtelgebirge nach Schmidt. 7) Spatheisenstein aus der westphälischen Steinkohlenformation nach Peters; enthält noch 0,54 Phosphorsäure, 0,22 Doppeltschwefeleisen und 0,39 organische Substanzen. Spatheisenstein aus dem Müsener Stahlberge bei Lohr enthielt nach Fresenius 74,47 $FeO.CO_2$, 17,08 $MnO.CO_2$, 0,34 $CaO.CO_2$, 5,75 $MgO.CO_2$, 1,08 sandigen Rückstand und 1,09 Feuchtigkeit.

Der Spatheisenstein, meist frei von schädlichen Substanzen, wird in Folge seines Mangangehalts, welcher von geringen Spuren bis gegen $^1/_5$ des Ganzen wachsen kann, sehr leichtflüssig und bei sonstiger Reinheit meist zur Darstellung von weißem Roheisen verwandt, welches sich für die Bereitung von Stahl und Stabeisen besonders eignet. Nur wenn aus Spatheisenstein Roheisen für die Gießerei erzeugt werden soll, oder wenn bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel oder Phosphor daraus ein weißes, für den Frischproceß untaugliches Roheisen erfolgen würde, stellt man daraus graues Roheisen her. Zuweilen verarbeitet man den Spatheisenstein in Frischheerden direct auf Stabeisen und Stahl. Häufiger als Kalkerde enthält der Spatheisenstein Strengflüssigkeit herbeiführende kohlensaure Magnesia, deren Gehalt zuweilen bis gegen $^1/_3$ des Ganzen steigt, wogegen der kohlensaure Kalk kaum bis zu 5 Proc. anwächst. Besonders gutartig beim Schmelzen verhalten sich die verwitterten Varietäten. Giebt 30 bis 50 Proc. Roheisen.

Nicht bloß in reinem Zustande, sondern auch im Gemenge mit Quarz (Iberg bei Grund am Harze) oder Thon ist der Spatheisenstein einer der hauptsächlichsten Eisenminern.

Der thonige Sphärosiderit, mit einer Beimengung von Thon oder Mergel in abweichender Menge, zuweilen auch mit Quarzsand, kohlig-bituminösen Theilen ꝛc., enthält bis 7 Proc. Manganoxyd, bis 7 Proc. Magnesia, bis 13 Proc. Kalkerde, bis 32 Proc. Kieselsäure und bis 13 Proc. Thonerde; findet sich meist in kugligen Massen, ist bald schuppig-förnig, bald roggenförmig, bald dicht; spec. Gew. 2,8 bis 3,5; Härte 3,5 bis 4,5; grau, schwärzlich oder bräunlich. Denselben begleiten Eisenspath, Eisenbitterspath, Kalkspath, Stinkkalk, Arragonit, Cölestin, Schwerspath, Quarz, phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaure Kalkerde, Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz ꝛc. Durch Verwitterung geht er allmälig in thonigen Braun- und Gelbeisenstein, bei Einwirkung von Hitze in thonigen Rotheisenstein über.

Der thonige Sphärosiderit findet sich entweder in einzelnen Nieren von verschiedener Größe oder in zusammenhängenden Lagern von abweichender Mächtigkeit im Uebergangsgebirge, ganz besonders in der Steinkohlenformation (England, Frankreich, Deutschland), in der Oolithformation (Wesergegend, namentlich in der Grafschaft Schaumburg, bei Minden und im Osnabrückischen), seltener in der Kreideformation und in tertiären Gebilden. Nordamerika ist besonders reich an diesem Mineral.

Fast $^9/_{10}$ der ganzen Eisenproduction Englands wird aus den Sphärosideriten der Steinkohlenformation beschafft, welche man in thonige Eisensteine und Kohleneisenstein oder in Blackband eintheilt. Erstere enthalten 30 bis 35 Proc., selten 40 Proc. Eisen, bei unbedeutender Menge organischer Substanz, letztere bei einem bedeutenden Kohlengehalt (20 bis 25 Proc.) 35 bis 40 Proc. Eisen, verlieren aber beim Rösten ge-

wöhnlich die Hälfte ihres Gewichts und werden dadurch sehr reich. Die Entdeckung von Blackband in Schottland geschah durch Mushet im Jahre 1801. Die thonigen Eisensteine liefern weniger als die Blackbandeisensteine ein Eisen, welches Neigung zum Kaltbruch hat. Durch das gleichzeitige Zusammenvorkommen des Eisensteins mit Kohle wird die Eisengewinnung begünstigt.

Im Laufe der letzteren 10 Jahre ist auch im Steinkohlenbassin der Ruhr in Westphalen Kohleneisenstein (Blackband) und Spatheisenstein von Helmich in Hattingen entdeckt. Man unterscheidet daselbst nachstehende Erzarten: Spatheisenstein im krystallisirten oder krystallinischen Zustande; Thoneisenstein, ohne krystallinische Textur, derb, oolithisch in Lagern und Flötzen, meist mit Thon und wenig kohligen Theilen gemengt; Sphärosiderit unterscheidet sich vom Thoneisenstein nur durch seine sphäroidische Form, nur bei reichlichem Vorkommen gestattet er einen lohnenden Bergbau; Kohleneisenstein (Blackband oder charakteristischer carbonaceous iron ore), flötzartig abgelagert, durch Kohle dunkel, meist ganz schwarz gefärbt. Die besten Sorten zeigen einen metallischen Glanz im Strich auf der frischen Bruchfläche. Ein Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul mit Kohle und Silicaten in verschiedenen relativen Mengen. Sehr unangenehme Begleiter des Erzes sind mehrere Schwefel- und Arsenmetalle, namentlich Schwefelkies, Speerkies, Arsenkies, Bleiglanz und Zinkblende. Der Schwefelgehalt steigt wohl nicht über 0,4 Proc., auch ist ein durchschnittlicher Phosphorgehalt von 0,2 Proc. vorhanden, welche Mengen nicht nachtheilig auf die Erzeugung eines guten Products aus den Spatheisensteinen einwirken. Der Eisengehalt beträgt etwa 40 Proc. und steigt auf 60 Proc., nachdem beim Rösten an 30 Proc. Verlust stattgefunden haben.

Wegen seiner großen Leichtflüssigkeit wird der Kohleneisenstein bei Gegenwart von Verunreinigungen zu einem schwierig zu verschmelzenden Erz.

Analysen von thonigem Sphärosiderit und Blackband (1. Schottischer Thoneisenstein nach Colquhoun. 2. Westphälischer Thoneisenstein nach Peters. 3. Oberschlesischer Thoneisenstein nach Karsten. 4. und 5. Thoneisenstein aus der Wesergegend nach Berghauß. 6. Westphälischer Kohleneisenstein nach Schnabel. 7. und 8. Schottischer Kohleneisenstein nach Colquhoun. 9. North-Staffordshire Blackband nach Herepath. In 37,35 Kohlensäure sind noch Bitumen und Wasser enthalten. 10. bis 13. Bochumer Kohleneisensteine nach Schnabel. 14. Kohleneisenstein der Eisenwerke Gartsherrie nach Schwarz):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Eisenoxydul	36,47	22,35	50,80	47,26	27,24	42,90	40,77	53,03	42,25
Eisenoxyd	0,40	47,12	—	—	—	8,26	—	0,23	—
Manganoxydul	0,17	0,19	1,65	0,36	2,33	—	—	—	7,48
Thonerde	8,03	0,61	2,80	—	—	—	—	0,63	0,50
Kalkerde	1,97	0,73	0,54	3,74	22,31	1,60	0,90	3,33	4,09
Magnesia	2,70	0,41	0,63	5,11	2,65	1,48	0,72	1,77	2,60
Zinkoxyd	—	0,04	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure	19,20	21,69	11,87	—	15,07	—	—	1,40	2,20
Phosphorsäure	—	2,00	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensäure	26,35	35,92	31,71	35,67	31,00	29,11	26,41	35,17	37,3
Schwefel	—	FeS_2 4,86	—	—	—	—	FeS_2 2,72	—	3,53
Kohlige Substanz	2,10	0,57	—	—	—	7,40	17,38	8,03	—
Wasser	—	0,45	—	—	—	6,20	—	1,41	—
Thon	—	—	—	7,67	—	3,20	10,10	—	—

	10.	11.	12.	13.	14.
Kohlensaures Eisenoxydul	47,24	77,72	69,99	35,30	63,08
Kohlensaure Kalkerde	—	1,02	—	0,41	2,96
Kohlensaure Magnesia	4,40	2,51	3,67	1,57	0,50
Kohlensaures Manganoxydul	—	0,21	0,78	—	3,60
Kieselsäure	—	—	1,92	20,23	7,85
Thonerde	—	0,77	0,52	8,67	7,95
Eisenoxyd	8,46	1,30	7,77	7,09	—
Kalkerde	—	—	0,14	0,48	—
Magnesia	—	—	0,13	0,34	—
Wasser	4,14	0,92	3,01	5,09	—
Kohle	35,34	14,61	11,76	20,07	13,56
Schwefel	—	—	—	0,19—0,21	—
Phosphorsäure	—	—	—	—	—
Gips	—	–	—	0,64	—
Unlösliches	0,81	0,93	—	—	—

Der thonige Sphärosiderit ist für die Eisengewinnung sehr wichtig und liefert, mit Ausnahme mancher schwefelkiesreicher Kohleneisensteine, meist gutes, und zwar 15 bis 40 Proc. Roheisen.

6) Kieseleisensteine, Verbindungen der Kieselsäure mit Eisenoxydul (Blaueisenstein, Chamoisit, Granaten, Grünerde) oder Eisenoxyd (Opaleisenstein, Nontronit, Pistacit, Granaten 2c.), in welche zuweilen noch Thonerde eingeht. Sie unterscheiden sich von den Thoneisensteinen dadurch, daß diese die Kieselsäure an andere Basen, nicht an Eisen gebunden, als Silicate (größtentheils Thon) nur beigemengt enthalten. Sie sind sehr leichtflüssig, reduciren sich schwer und haben Neigung, ein weißes Roheisen bei grüner Schlacke zu geben. Seltener werden sie für sich verschmolzen (z. B. der Chamoisit auf der Hütte zu Ardon mit 43 Proc. Roheisen-

gehalt), als daß man sie als eisenhaltige Zuschläge benutzt. Pistacit hält bis 25 Proc.; Amphibol, Pyroxen, Ilvait 15 bis 45 Proc. Eisen; manche Granate 25 bis 34 Proc. Aehnlich wie Kieseleisensteine verhalten sich Schlacken vom Frischen und Puddeln des Roheisens, vom Schweißen des Stabeisens ꝛc., welche zuweilen mit in die Eisensteinbeschickung kommen.

Für manche Hütten ist es eine Lebensfrage, solche Schlacken, welche meist reicher (50 bis 60 Proc.), als die Eisensteine sind, zu verwerthen. Man hat dieselben schon längst in gewissen Mengen der Eisensteinsbeschickung zugesetzt, ohne jedoch eine gewisse Grenze übersteigen zu dürfen, weil sich die Eisensteine wegen ihrer großen Festigkeit schwierig reduciren und deshalb, sowie wegen ihres Gehalts an Eisensilicat zur Verschlackung sehr geneigt sind und ein weißes Roheisen geben, welches die oft nicht unbedeutenden Verunreinigungen der Schlacken (Schwefel, Phosphor) aufnimmt. Auf französischen Hütten hat man die Erfahrung gemacht, daß sich die Schlacken beim Zusatz zur Eisensteinsbeschickung ohne Schwierigkeit reduciren, wenn man das Chargiren an der Peripherie des Ofens ausführt und nicht den Satz gleichmäßig über den ganzen Gichtquerschnitt ausbreitet. Die beste, von Lang und Frey angegebene Methode zur selbständigen Verschmelzung solcher Schlacken auf ein gutes Roheisen besteht darin, daß man sie zu Pulver zerkleint, 25 Th. gebrannten Kalk löscht, in den warmen Kalkbrei 65 Proc. Schlackenpulver und 10 Th. zerkleinte Kohlenlösche einrührt, aus der Masse Ziegel formt, diese trocknet, zerschlägt und dann in gewöhnlicher Weise im Hohofen oder Cupoloofen (Oberharzer Hütten) verschmilzt. Bei der innigen Berührung mit Kohle findet die Reduction vollständig Statt und der höchst fein vertheilte Kalk kann Schwefel und Phosphor leichter aufnehmen. Durch Rösten lassen sich solche Schlacken vor dem Verschmelzen auflockern und es fließt dabei, wenn die Temperatur hinreichend ist, ein an Phosphorsäure und Kieselsäure reicheres Silicat aus, während ein strengflüssigeres zurückbleibt, welches dann wohl nur allein zur Eisenbereitung genommen wird. Fleury bereitet aus den Frischschlacken direct Frischeisen oder Stahl, indem er dieselben mit gebranntem Kalk, Kohle und kochsalzhaltigem Wasser in eine teigartige Masse verwandelt, daraus Ziegel formt, diese trocknet und dann im Puddelofen behandelt, wobei der Kalk die Kieselsäure aufnimmt und das Kochsalz zur Entfernung des Schwefels, Arsens ꝛc. beiträgt. Nach der Methode von Minary und Soudry werden die zerkleinten Frischschlacken mit backendem Steinkohlenpulver gemengt und dann verkohkt. Bei dem anhaltenden Einfluß der reducirenden Gase wird aus dem Eisensilicat das Eisen reducirt und theilweise gekohlt, die ausgeschiedene Kieselsäure bleibt unverändert und unter Bildung von Schwefel- und Phosphorwasserstoff werden die Hauptfeinde des Eisens entfernt, so daß demnächst bei passendem Kalkzuschlag die Schlackenkohks, der Eisensteinsbeschickung zugesetzt, unter bedeutender Ersparung an Brennstoff ein gutes Roheisen geben.

Bergmännische Gewinnung der Eisensteine.

Die Art der Gewinnung hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit der Lagerstätte ab. Lager, wenn sie tonlägig, d. h. gegen den Horizont geneigt sind, veranlassen Gangbergbau, wenn söhlig oder horizontal, Flötzbergbau. Haben tonlägige Lager eine bedeutende Mächtigkeit, so wendet man Strossen- und Firstenbau an, bei sehr großer Mächtigkeit und gleichmäßiger Vertheilung Querbau, bei weniger Gleichmäßigkeit Pfeilerbau. Bei geringer Mächtigkeit und unregelmäßiger Vertheilung wählt man ortsmäßigen Bergbau und läßt die tauben Mittel stehen. Bei großer Mächtigkeit am Tage wendet man Tagebau an und baut strossenmäßig ab. Sprengarbeit und zuweilen Feuersetzen sind in der Regel nicht zu umgehen. Durch Flötzbergbau werden die söhligen Lager abgebaut, und zwar meist durch Strebebau. Kommen taube Mittel vor, so läßt man sie als Pfeiler stehen. Oft werden Steinkohlen und Eisensteine zugleich gewonnen. Meist wendet man dabei Keilhauarbeit an.

Gänge werden gewöhnlich ebenso abgebaut, wie tonlägige Lager von geringerer Mächtigkeit.

Nester und Butzen machen einen regelmäßigen Bergbau schwierig, ja unmöglich. Liegen sie nahe unter Tage, so werden sie durch Tagebau ausgebeutet; wenn tiefer, so müssen sie durch Schächte und Stollen angegriffen werden. Bei geringer Mächtigkeit nimmt man sie rein weg, bei größerer müssen Pfeiler stehen bleiben.

Finden sich Eisensteine in die Gebirgsart in solcher Menge eingesprengt, daß sich der Bergbau verlohnt, so wendet man je nach Umständen Tagebau oder einen der bereits genannten unterirdischen Baue an.

Die Gewinnung des Eisensteins geschieht am vortheilhaftesten im Gedinge, und zwar am einfachsten nach dem Volum der geförderten und gewaschenen Eisensteine, wenn nicht zu viel taube Mittel vorhanden sind. In solchem Falle verdingt man besser in der Grube nach Lachter und Spann, dem jedesmaligen Zustande des Gesteines angemessen, und die Förderung und Säuberung geschieht für sich.

Mechanische Aufbereitung der Eisensteine.

Diese besteht gewöhnlich nur in einer Handscheidung und Klaubarbeit zur Entfernung der tauben Berge und schädlichen Stoffe (Schwefelungen, Schwerspath, Gips, Eisenkiesel), wobei zur richtigen Erkennung zuweilen eine Wasch- oder Läuterarbeit auf schiefen Ebenen vorangeht. Was bei der Handscheidung abfällt, kommt zur Klaubarbeit. Bei der Handscheidung zerschlägt man die Erzstücke mittelst eines Handfäustels bis auf die Größe eines Hühner- oder Taubeneies und sondert dabei das Unhaltige ab. Ist das Erz mit strengflüssigen Mineralien (Quarz, Eisenkiesel ꝛc.) innig gemengt, so wirft man solche Stücke unter den Ausschlag; nur bei vorwaltendem Erzgehalte behält man solche Stücke bei. Durch Rätter oder Durchwürfe mit Sieben von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll Maschenweite separirt man die Kläre von Stufferzen. Nur zuweilen wird, z. B. zur Entfernung des Thones oder Kalkmulms, ein Wasch- und Schlämmproceß in Schlämmkästen angewandt, wenn derselbe in Körnern vorkommenden Eisenstein, z. B. Bohnerz, umkleidet oder wenn Eisenerze mit Dammerde oder Letten bedeckt sind. Man bedient sich dabei zum Aufrühren der

Erze im Wasserstrom eines Rechens oder einer Schaufel. Auch wendet man wohl geneigte gußeiserne Abläuterungstrommeln an, welche, an beiden Seiten offen, sich um eine Achse drehen und deren Seiten aus Stäben bestehen. Erz und Wasser gelangen von oben in die Trommel, die thonigen Theile separiren sich und gehen durch die Zwischenräume zwischen den Stäben, der Eisenstein fällt unten aus der Trommel und kann in einem Wassertroge nochmals gewaschen werden. Mulmige und ockrige Erze dürfen nicht verwaschen werden, weil sonst das Reichhaltigste weggeführt werden kann (oberschlesische Brauneisensteine). Die Erze vom Taberge in Smaland — in Diorit eingesprengter Magneteisenstein — wurden durch Pochen und Waschen von 25 bis 30 Proc. auf 43 Proc. Eisen angereichert. Die Schlieche ließen sich aber schlecht verschmelzen. Auf der Hütte zu Haffel bei Drammen in Norwegen wird in Gneiß eingesprengter Eisenglimmer mit 25 Proc. Eisen gepocht und auf einem Kehrheerde verwaschen, wobei sich der Gehalt auf 55 Proc. anreichert.

Die in Würtemberg und Baden im Liaskalk vorkommenden Bohnerze, welche in einen sehr eisenschüssigen, breiigen Kalkmulm eingehüllt sind, werden in ein Sieb, dessen Maschen 1 Linie groß sind, geschlagen, und dieses in einem mit Wasser gefüllten Fasse in entgegengesetzt kreisende Bewegung versetzt. Dabei erscheinen die Bohnerzkörner im Siebe rein und im Fasse setzen sich noch kleine Bohnerzkörnchen ab, von denen die aufgerührte Trübe durch einen Spund abgelassen wird.

Sphärosiderite aus der Karlsbader Gegend in Böhmen sind mit fettem, zähem Letten verunreinigt. Nachdem sie einige Zeit der Witterung ausgesetzt, verwäscht man sie in 12 Fuß langen, 4 Fuß breiten und 1 Fuß tiefen Kästen, indem man sie mit klarem Wasser umrührt, die Trübe abläßt, wieder frisches Wasser zuführt, und so fort, bis sich das Wasser beim Aufrühren nicht mehr trübt. Man erhält von 40 Cubikfuß rohem etwa 15 bis 20 Cubikfuß gewaschenen Stein, von welchem 10 Cubikfuß incl. Förder- und Wäscherlohn auf 10 Sgr. kommen.

Die Säuberung der Eisensteine geschieht am zweckmäßigsten auf der Grube, von wo dieselben alsdann bei kleineren Entfernungen in Handkarren, bei größeren in Zugkarren oder in Hunden auf Schienenbahnen, nöthigenfalls verbunden mit geneigten Ebenen, nach der Hütte transportirt werden, wo man sie nach dem Volum übernimmt. Bei groben Stufferzen darf man das Gemäß nicht zu klein nehmen, weil sich die Stücke zu sehr gegen einander lehnen, dadurch bedeutende Zwischenräume entstehen und die Hütte zu kurz kommt.

Mulmige und lettige Erze müssen unter Dach gebracht werden, weil sie im Freien zu viel Wasser aufnehmen. Die übrigen Erze bewahrt man im Freien längere Zeit (womöglich mehrere Jahre) vor dem Verschmelzen (das Verwittern oder Abliegen der Erze) in genau signirten Haufen auf. Dabei erleiden die Erze durch den Einfluß der Witterung mehrfache für den Schmelzproceß günstige Veränderungen. Mit dem Erze verwachsene, unhaltige Verbindungen werden mürbe und lassen sich mechanisch leicht trennen; die Erze werden poröser und deshalb leichter reducirbar; Schwefelmetalle, namentlich Schwefelkies, Kupferkies und Magnetkies gehen bei vereinter Wirkung von Luft und Feuchtigkeit in Vitriole über, welche gleichzeitig mit gebildetem Gips und Bittersalz durch den Regen ausgewaschen werden. Arsenkies verwandelt sich dabei in schwefelsaures Eisenoxydul und arsenige Säure. Magneteisenstein verändert sich wenig, dagegen wandelt sich das im Spatheisenstein enthaltene Eisenoxydul allmälig in Oxydhydrat um (Brauner). Durch künstliche Bewässerung auf Bühnen und öfteres Umwenden der Eisensteine befördert man wohl die Bildung und Ausziehung der schwefelsauren Salze. Durch zu lange fortgesetztes Verwittern werden manche Erze zu mürbe, zerfallen zu Pulver, was für die Verhüttung nicht erwünscht ist.

Manche Eisenerze lassen sich durch Verwittern für den Schmelzproceß vollständig vorbereiten; diejenigen aber, welche sehr dicht sind und noch Schwefelmetalle oder Schwefelarsenmetalle eingemengt enthalten, bedürfen noch einer Röstung und nöthigenfalls einer Verwitterung, welche dann sehr wirksam ist.

Die Selbstkosten von schwedischen rohen Erzen mit 37 bis 58 Proc. Eisen auf der Hütte betragen durchschnittlich etwa $6\frac{1}{2}$ Sgr. pro Centner; von einmal gewaschenem belgischen Erze (meist Brauneisenstein) 1000 Kilogramm oder 1 metrische Tonne 7 Fr. 69 Ct. auf der Halde, nach nochmaligem Waschen auf der Hütte incl. Transport 10 bis 12 Fr. die 1000 Kil., oder die preußische Tonne etwa $27\frac{1}{2}$ Sgr. Die dichten und ockrigen Brauneisensteine Oberschlesiens mit 20 bis 30 Proc. Eisen kosten pro Tonne, welche 5 bis 6 Ctnr. wiegt, auf den Hauptgruben 8 bis 10 Sgr.; im Siegener Revier die Tonne der trefflichen Roth-, Braun- und Spatheisensteine auf der Grube durchschnittlich 1 Thaler, jedoch werden die besten Sorten selbst zu 2 Thaler verkauft; im Thüringer und Saarbrücker Reviere die Tonne $22\frac{1}{2}$ Sgr.

Probiren der Eisensteine. Die nach der Hütte gelieferten Eisensteine werden zunächst behufs Ermittlung des daraus ausbringbaren Roheisengehalts, der Beschaffenheit des Roheisens, des Verhaltens beim Schmelzen rc. auf trocknem Wege probirt. Zur Erlangung des erforderlichen Probemehles nimmt man von vielen Theilen des Umfanges und aus dem Innern des Eisensteinhaufens Probestücke bis zu mehreren Centnern weg, pocht dieselben fein, schüttet das durchgeschaufelte Pulver zu einem kegelförmigen Haufen auf, legt ein oder mehrere senkrechte Schnitte durch dessen Achse, nimmt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ der Masse davon weg, bildet wieder einen Haufen und fährt mit dessen Verjüngung so lange fort, bis sich das Probirgut auf eine passende Menge, gewöhnlich einige Civilpfund, verringert hat, welche bei 100° getrocknet werden.

Bei Anstellung der Probe kommt es darauf an, das oxydirte Eisen zu reduciren, das reducirte Eisen zu kohlen und die beigemengten Erdarten zu einer Schlacke zusammenzuschmelzen. Damit Letzteres erfolgt, müssen, wenn sie nicht schon vorhanden sind, Kieselsäure, Thonerde und Kalkerde in einem passenden Verhältnisse, etwa 56 : 14 : 30 (Bisilicat) zusammengebracht werden. Um

diesem Verhältnisse nahe zu kommen, ermittelt man entweder ungefähr auf nassem Wege die Quantität der im Eisenstein enthaltenen Erden (Berthier'sches Verfahren) und giebt danach die erforderlichen Zuschläge, oder, wie dies meist geschieht, schlägt man kalkigen Erzen Thon, thonigen Kalk und kieseligen thonigen Kalk oder Thon und Kalk zu. Kalkige Erze brausen mit Säuren, thonige geben beim Anhauchen den charakteristischen Thongeruch und kleben an der Zunge, und kieselige geben am Stahle Funken. Erfahrungsmäßig genügen in vielen Fällen nachstehende Flußmengen: bei Magneteisenstein 10 Proc. Kreide und 25 Proc. Flußspath; bei Eisenglanz resp. 5 und 25 Proc.; bei Rotheisenstein resp. 25 und 25 Proc.; bei Brauneisenstein resp. 20 und 20 bis 25 Proc.; bei Thoneisenstein und Rasen-eisensteinen resp. 25 bis 30 Proc. Kreide und eben so viel Flußspath; bei Spatheisenstein 10 bis 15 Proc. Kieselthon und 20 bis 25 Proc. Flußspath; bei Sphärosideriten 20 bis 25 Proc. Kreide und 25 Proc. Flußspath; bei Eisenfrischschlacken 20 bis 25 Proc. Kreide und eben so viel Flußspath. Nach Vorstehendem genügt für die kieseligen und thonigen Eisensteine meist ein Zuschlag von 20 bis 25 Proc. Kreide und 20 bis 30 Proc. Flußspath, der aber in manchen Fällen, namentlich bei armen Erzen, auf 50 Proc. und mehr zu steigern ist. Bei Mangel an Thonerde schlägt man noch 5 bis 15 Proc. Kieselthon zu. Aus der Beschaffenheit der beim Schmelzen erhaltenen Schlacke läßt sich wahrnehmen, ob das angewandte Verhältniß der Erden das richtige war. Bei gut gerathener Probe hat die vollständig geflossene Schlacke eine graue, gelbliche oder violette (keine grüne) Farbe und ist emailartig bei muschligem Bruch. War zu viel Kieselerde vorhanden, so erfolgt eine glasige, mehr oder weniger vollständig durchsichtige, leicht zerbrechliche, im Bruche muschlige und scharfkantige, grün gefärbte Schlacke. Ist die Schlacke glasig ohne grüne Färbung, so kann die Probe noch als richtig angesehen werden. Eine steinige, erdige Schlacke mit rauhem Bruche, grauer, gelber oder brauner Farbe deutet einen großen Gehalt an Basen an; bei einem bedeutenden Ueberschusse von Kalkerde zerfällt die Schlacke bei der Berührung zu Pulver.

Solche basischen Schlacken mit steiniger Textur geben den Eisengehalt auch richtig an, wenn der König nicht zu graphitisch ist. Bei schwefelhaltigen Eisensteinen beschickt man wohl absichtlich auf eine basische Schlacke, um zu erfahren, ob der Eisenkönig hinreichend schwefelfrei ausfällt. So empfiehlt z. B. Percy die Bildung einer nach der folgenden Formel zusammengesetzten Schlacke: $2(3\,CaO\,.\,SiO_3) + Al_2O_3\,.\,SiO_3$ mit $38\,SiO_3\,.\,15\,Al_2O_3$ und $47\,CaO$ oder nahe $2\frac{1}{2}$ Th. SiO_3, 1 Th. Al_2O_3 und 3 Th. CaO. Diese entsteht, wenn man nachstehende Flüsse zusammenschmilzt:

Glas $2\frac{1}{2}$	SiO_3	1,75	35
	Uebrige Bestandtheile = Al_2O_3	0,75	15
Kalk		2,50	30

Man beschickt nun von Erzen, fast frei von Erdarten, z. B. von manchen Magnet-, Roth-, Braun- und Spatheisensteinen und Eisenglanzen 10 Grain (1 Grain = 0,648 Gramm) mit $2\frac{1}{2}$ bis 2 Grain Glas und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Grain Kalk; von kieseligen Erzen und Schlacken 10 Grain mit 1 Glas und 4 Kalk; von kalkigen Erzen 10 Grain mit 4 bis 3 Glas und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Kalk; von kieseligen und thonigen Erzen 10 Grain mit $2\frac{1}{2}$ bis 0 Glas und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Kalk.

Das Verfahren beim Probiren auf deutschen Hütten besteht darin, daß man 1 bis 3 Grm. fein gepulverten, getrockneten Eisenstein mit dem erforderlichen Flußzusatz in einer kupfernen Mengkapsel (Fig. 409) innig mengt oder besser in einem eisernen Mörser zusammenreibt und in die etwa 4 Zoll hohe und $1\frac{1}{2}$ Zoll weite (hessische) Eisentute (Fig. 410) thut. Diese ist mit einem Gemenge *r* von Holzkohlenpulver und mit wenig Wasser

Fig. 409.



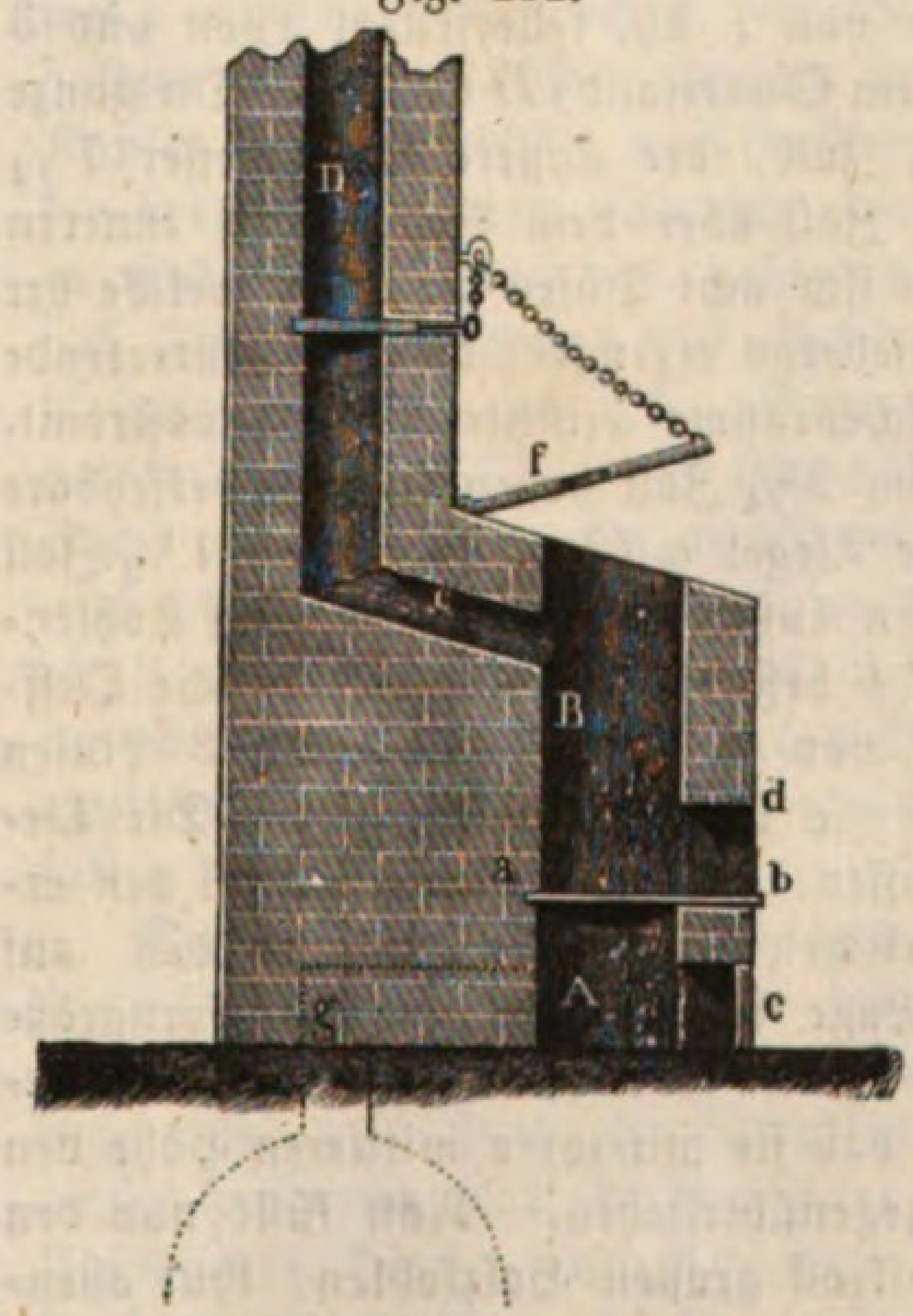
Fig. 410.



angerührtem Thon ausgeschlagen und getrocknet. Man drückt die Beschickung in den sehr feuerfesten Thontiegel fest ein, giebt eine dünne Lage von Flußspath darauf, dann Kohlenpulver und darauf einen aus Holzkohle geschnittenen Deckel, an dessen unterer Seite die Probe durch Striche etc. gezeichnet wird. (Auch kann man die Tute mit Kreide unter dem Fuße zeichnen.) Auf den Kohlendeckel wird noch ein Thondeckel gesetzt und dessen Rand mit Thon (Lehm) lutirt.

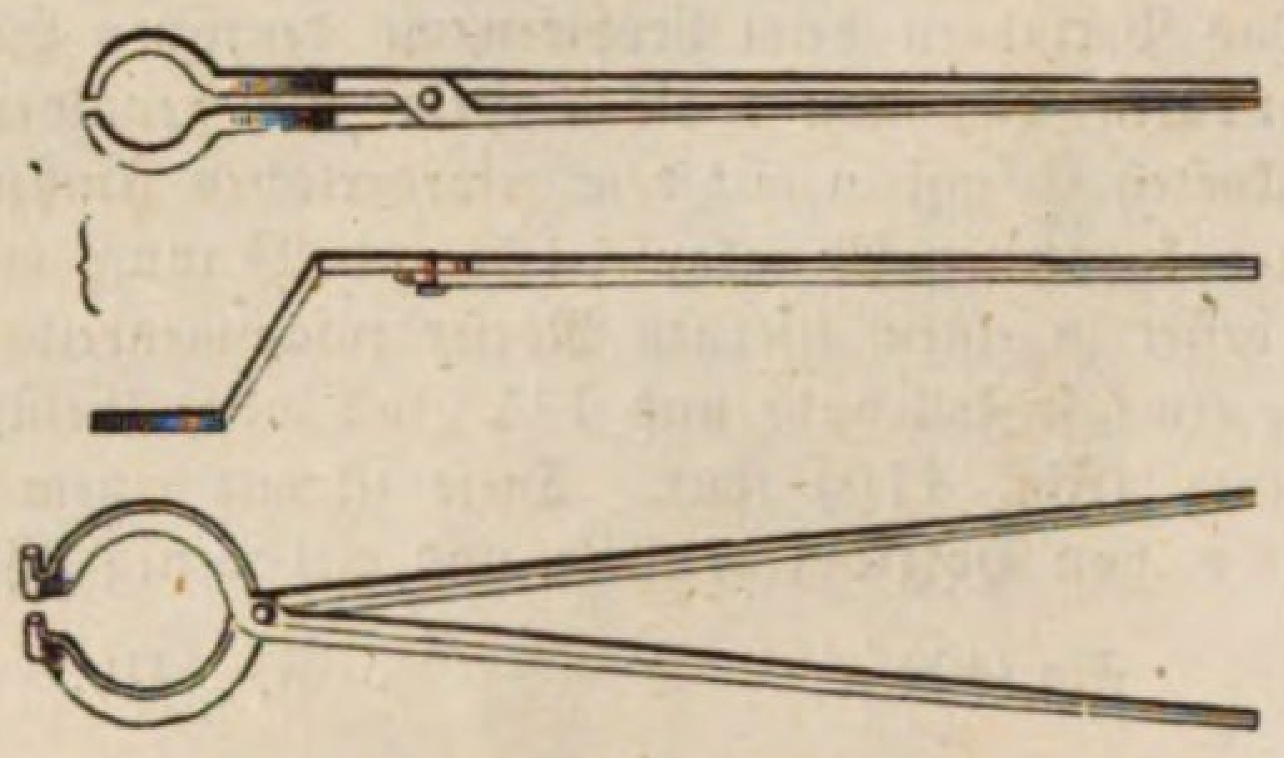
Sind viele Proben zu machen, so stellt man die mit einem Fuße versehenen Eisentuten auf den Rost *ab* eines Zugofens (Fig. 411) in einiger Entfernung von einander ein, umgiebt die Tuten mit gleichgroßen Holzkohlen, wirft darauf einige glühende Kohlen, füllt den Schacht *B* ganz mit möglichst gleichgroßen Holzkohlen, denen man auch wohl Kohks zumischt, öffnet das Register und läßt den Deckel *f* nieder. Nach dem Durchschlagen der Flamme läßt man die Proben unter öfterem Nachgeben von Kohlen etwa 2 Stunden schmelzen und nimmt sie mit Zangen (Fig. 412) entweder noch glühend durch die Oeffnung *db* aus dem Ofen, oder läßt sie im Ofen erkalten. Der Schacht *B* ist 15 Zoll weit, vom Rost bis Fuchs *c* 1 Fuß 7 Zoll hoch; letzterer hat 6 Zoll Weit und mündet in einen 20 bis 40 Fuß hohen Schorn

Fig. 411.



stein D. In den 1 Fuß 5 Zoll hohen Aschenfall A mündet ein mit der atmosphärischen Luft oder einem Kellerraume communicirender Canal g.

Fig. 412.



Sind weniger Proben anzufertigen, so bedient man sich zweckmäßig zur Ersparung von Brennmaterial eines Sefström'schen Ofens (Fig. 413). Derselbe besteht aus zwei in einander gesetzten Eisenblechcylindern A

Fig. 413.



und B, welche an den Seiten und unten einen Zwischenraum von resp. $\frac{1}{2}$ und 1 Zoll lassen. Der innere Cylinder, $4\frac{1}{4}$ Zoll weit und eben so hoch, wird mit einer 1 Zoll dicken feuerfesten Masse (feuerfeste Steine oder ein Gemenge von 1 Th. feuerfestem Thon und 3 bis 4 Thln. gesiebtem Quarzsand) D versehen. Die ganze Höhe beträgt $6\frac{1}{4}$ Zoll, der äußere Durchmesser $7\frac{1}{2}$ Zoll. Etwa $1\frac{3}{4}$ Zoll über dem Boden des inneren Cylinders befinden sich acht Düsen a, durch welche der mittelst eines Blasebalgs erzeugte, durch C eintretende und in dem Zwischenraume erhitzte Wind ausströmt. Der noch mit einem $2\frac{3}{4}$ Zoll hohen Aufsatze versehbare Ofen faßt 6 kleine Tiegel a (Fig. 414) von $1\frac{1}{2}$ Zoll Höhe und 10 Linien äußerem Durchmesser. Im Kohlentiegel b befindet sich eine cylindrische Oeffnung von 9 Linien Höhe und 3 Linien Weite; c ist ein Kohlendeckel. Die Tiegel fassen 1 Grm. Eisenstein nebst den erforderlichen Zuschlägen und werden auf eine Lage Quarzsand von Hanfkorngröße oder einen feuerfesten Stein so eingestellt, daß sie mit ihrer mittleren Höhe den Formmündungen gegenüberstehen. Man füllt nun den Ofen mit $\frac{1}{2}$ Cubikzoll großen Holzkohlen, thut obenauf glühende Kohlen und giebt der Gebläseluft, was an dem Manometer zu beobachten ist, so lange (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) $\frac{1}{2}$ Linie Pressung, bis sich das Feuer auf

Fig. 414.



den Boden niedergezogen hat, dann steigert man die Pressung innerhalb 15 Minuten auf 3 Linien und erhält diese bis zum Ende (noch wieder 15 Minuten). Die Temperatur ist hoch genug, wenn ein $\frac{1}{4}$ Zoll starker Eisenstab gegen das Ende in 20 Secunden im Feuer weißglühend wird und beim Herausziehen Schweißfunken wirft.

Bei einem derartigen Erhitzen der Beschickung wird das oxydirte Eisen im Contacte mit Kohle und in Folge des gebildeten Kohlenoxydgases reducirt, das reducirte Eisen wahrscheinlich gemeinschaftlich durch Kohle, Kohlenoxydgas und Cyan gekohlt und aus der flüssiggewordenen Schlacke als Roheisenkorn abgeschieden. Bei einer sehr kalkreichen Beschickung, wobei eine sehr trockne oder pulvrige Schlacke erfolgt, kann man an derselben einen deutlichen Geruch nach Blausäure wahrnehmen. Den Stickstoff zu deren Bildung liefert die im Tiegel eingeschlossene Luft oder die durch denselben dringende Gebläseluft.

Nach dem Erkalten der Probe wird der Thon- und Kohlendeckel weggenommen und die geschmolzene Masse aus dem Kohlentiegel abgelöst. In einem mit Schließdeckel versehenen Mörser werden Schlacke und Roheisenkönig, welche gewöhnlich an einander haften, getrennt, die Schlacke, nachdem man sich von ihrer Beschaffenheit Kenntniß verschafft, fein gestoßen, mittelst eines Magnets etwa eingeschlossene Eisenkörner ausgezogen und gemeinschaftlich mit dem Hauptkorn verwogen. Sowohl das Ansehen der Schlacke, als auch die Beschaffenheit des Roheisenkönigs dient zur Beurtheilung der Schmelzprobe. Von ersterer war schon oben die Rede (S. 133). Bei gut gerathener Probe ist der König grau, ohne bedeutende Graphitausscheidung auf der Oberfläche. Ein graphitischer König deutet auf eine zu hohe Temperatur beim Schmelzen, welche das Erz vielleicht gar nicht verlangte; ein weißer König auf ein leichtflüssiges, manganisches Erz, auf unvollständige Kohlung oder auf die Anwesenheit von Schwefel, Phosphor, Arsen 2c. Ein Schwefelgehalt giebt sich am Geruch nach Schwefelwasserstoff oder an der bräunlichen Färbung eines Bleipapiers zu erkennen, wenn man den Regulus mit Salzsäure übergießt. Bringt man über eine so behandelte abgewogene Menge des Regulus ein Silberblech, so färbt sich dieses um so dunkler, je mehr Schwefel vorhanden ist. Man kann bei einiger Uebung nach dem Grade der Färbung beurtheilen, ob sich das Roheisen zu dem einen oder anderen Zwecke wird verwenden lassen. (Eggertz' Schwefelprobe.)

In England führt man die Eisenprobe auch wohl in nicht mit Kohle ausgefütterten Tiegeln aus, indem man 100 bis 1000 Grain mit den vorhin angegebenen Flußmitteln (Glas und Kalk) nur mit Holzkohlenpulver, gepulverten Kohks oder Anthracitpulver mengt, letzteres im variablen Verhältniß je nach der Menge des vorhandenen Eisenoxyds. 100 Th. Eisenoxyd erfordern $22\frac{1}{2}$ Th. Kohle. Man thut die Beschickung am besten in Graphittiegel, sonst auch in gute Thontiegel, versieht sie mit einem Deckel und setzt sie während einer Stunde einer bis zur Weißgluth gesteigerten Hitze aus. Man erhält ebensolche Resultate, wie in ausgefütterten Tiegeln.

Eisenbestimmung auf nassem Wege. Kommt es weniger auf die Ermittlung des Schmelzverhaltens, als auf die Bestimmung des Eisengehalts im Eisenstein an, so lassen sich folgende beiden genauen Methoden anwenden:

1) Das Verfahren von Fuchs. Man löst von besseren Eisensteinsorten 1 bis 1,5 Grm., von ärmeren 2 bis 3 Grm. Eisenstein in einem langhalsigen Kolben von 450 bis 500 C.-C. Inhalt in concentrirter Salzsäure auf. Unlösliche Eisensteine müssen zuvor aufgeschlossen werden. Durch vorsichtigen Zusatz von chlorsaurem Kali in Krystallen verwandelt man etwa vorhandenes Eisenchlorür in Chlorid und treibt durch Kochen (5 Minuten) das überschüssige Chlor vollständig aus, wobei man den Geruch zu Hülfe nimmt. Dabei stellt man den Kolben schief, um ein Herausspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden, und spült etwa haftengebliebene Körnchen von chlorsaurem Kali mit Salzsäure weg. Riecht die außer Sieden gebrachte Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor (und gab ein Tropfen herausgenommener Lösung mit Ferridcyankalium eine bräunliche oder grünliche Färbung), so schließt man den Kolben mit einem gut passenden Korke, durch dessen Mitte eine 10 Zoll lange, oben und unten offene, nicht zu enge Glasröhre steckt, stellt den Kolben schief und erhitzt noch $\frac{1}{4}$ Stunde bis zum gelinden Kochen, wobei noch jede Spur Chlor und Luft weggehen. Während des Kochens öffnet man und läßt einen genau gewogenen, etwa 5 bis 6 Grm. schweren Streifen blankes galvanisches Kupferblech, an einem dünnen Platindraht befestigt, erst in den Hals des geschlossenen Glases ein, damit er sich erwärmt, dann in die Lösung, damit kein Spritzen eintritt. Die Länge des Streifens muß der Größe des Durchmessers des Kolbens am Boden gleichen, so daß das Kupfer von der Flüssigkeit bedeckt ist. Galvanisches Kupfer ist dem geschmolzenen Kupfer vorzuziehen, weil letzteres öfters Kupferoxydul enthält. Das Aufhängen des Kupferstreifens an einem Platindrahte hat den Vortheil, daß man ihn schneller in und aus der Flüssigkeit holen kann und er durch die aufsteigenden Dampfblasen nicht in die Höhe gehoben wird, wobei leicht kleine Theile abspringen.

Man kocht nun die Lösung langsam, nicht zu heftig, und läßt sie nicht eher aus dem Sieden kommen, bis sie völlig farblos geworden ist (nach etwa 2 Stunden), wo dann alles Eisenchlorid vom Kupfer in Eisenchlorür verwandelt ist. Die reducirte Flüssigkeit ist sehr oxydirbar und es können schon merkliche Fehler entstehen, wenn man das Kochen nur kurze Zeit unterbricht, weshalb auch ein Nachgießen von Säure zu vermeiden ist. Enthält die Lösung nur Eisen und Kupfer, so muß sie völlig farblos werden; bei Gegenwart anderer färbender Körper ist das Ende des Versuchs an der Unveränderlichkeit in der Farbe der längere Zeit gekochten Flüssigkeit zu erkennen. Eine ganz schwach grünliche Färbung kann immer noch einen Eisenoxydgehalt von 4 bis 5 Proc. zulassen.

Zum noch sicherern Abschluß der Luft kann man sich des Mohr'schen Glases mit Kautschukventil (Fig. 415) bedienen. Man schiebt über die im Korke befestigte Glasröhre einen zweiten Kork so, daß die ebengeschliffene Glasröhre nur unbedeutend hervorragt, und befestigt darüber mit zwei Stecknadeln einen dünnen Streifen vulcanisirtes Kautschuk. Es können alsdann Dämpfe von innen nach außen entweichen, Luft aber nicht ins Innere gelangen.

Fig. 415.



Nach Eintritt der oben bezeichneten Reaction öffnet man das Glas, hebt den Kupferstreifen am Platindraht rasch heraus, taucht ihn in destillirtes Wasser, spült ihn ab, trocknet zwischen Fließpapier und wägt ihn. Bei Anwendung von galvanischem Kupfer bleibt dasselbe blank, geschmolzenes Kupfer erhält einen schwarzen Anflug, welcher fest anhaften kann. Er rührt wohl von Unreinigkeiten im Kupfer her, weniger wahrscheinlich ist, daß er aus Kupferoxyd oder feinzertheiltem Kupfer besteht. Aus dem Gewichtsverluste, welchen das Kupfer erlitten hat, läßt sich der Eisengehalt berechnen, wenn man die dafür gefundene Zahl mit dem Atomgewicht des Eisens = 28 multiplicirt und das Product durch das Atomgewicht des Kupfers = 31,7 dividirt.

Diese Berechnung gründet sich darauf, daß 1 Atom Eisenchlorid durch 2 Atom Kupfer unter Bildung und Auflösung von Kupferchlorür in Eisenchlorür verwandelt wird: $Fe_2Cl_3 + 2Cu = 2FeCl + Cu_2Cl$, wonach 1 Atom in Lösung gegangenes Kupfer 1 Atom Eisen entspricht, oder es verhält sich das Atomgewicht des Kupfers zu dem des Eisens, wie die aufgelöste Kupfermenge zum gesuchten Eisengehalte.

Das Verfahren ist sehr genau, wie neuerdings Löwe und König gegen Ebermayer nachgewiesen haben, wenn man nur dafür sorgt, daß alles im Eisenstein enthaltene Eisen zur Lösung kommt und beim Kochen mit Kupfer die Luft abhält, weil sonst eine höhere Oxydation der bereits gebildeten Chlorüre eintritt, die dann den zu findenden Eisengehalt größer machen. Arsensäure und Titanoxyd oxydiren das Kupfer und machen das Resultat der Probe unrichtig. Erstere muß durch Glühen des Erzes mit dem Dreifachen seines Gewichts entwässerter Soda und Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser entfernt werden; letzteres wird unschädlich, wenn man die Zersetzung des Eisenchlorids durch Kupfer nicht in der Siedhitze, sondern in einer niedrigeren Temperatur ausführt. Auch Kupferchlorid würde ein solches Resultat herbeiführen.

Soll in einem Eisenerz Eisenoxydul neben Eisenoxyd bestimmt werden, so ermittelt man nach der angegebenen Methode den ganzen Eisengehalt, dann löst man eine zweite Probe bei Luftabschluß und ohne Zusatz von chlorsaurem Kali in Salzsäure und behandelt die Lösung mit Kupfer, wo sich dann der als Oxyd vorhandene Eisengehalt ergiebt. Zieht man diesen vom Gesammteisengehalt ab, so ergiebt sich die Eisenmenge, welche als Oxydul vorhanden ist.

2) Maßanalytische Methoden.

a) Das Titrirverfahren von Marguerite. Dasselbe beruht darauf, daß dem rothen übermangansauren Kali (Chamäleon) durch eine Eisenoxydullösung seine rothe Farbe genommen wird, indem sich das Eisenoxydul auf Kosten des ersteren höher oxydirt, und zwar verwandelt 1 Aeq. = 1,980 Grm. krystallisirtes Chamäleon 10 Aeq. Eisenoxydul, welche 3,5 Grm. reinem Eisen entsprechen, in Oxyd nach der Formel: $10 FeCl + KO \cdot Mn_2O_7 + 8 HCl = 5 Fe_2Cl_3 + KCl + 2 MnCl + 8 HO$.

Man löst 3,5 Grm. Eisenstein in einem geräumigen Kolben unter Erhitzen in Schwefelsäure auf und kocht die Lösung mit granulirtem eisenfreien Zink so lange, bis sie blaßgrün geworden, also das Eisenoxyd in Oxydul übergegangen ist. Rhodankaliumpapier, mit einem Tropfen dieser Eisenlösung betupft, darf im ersten Augenblick keinen rothen Fleck geben. Man decantirt hierauf die Lösung vom Zink, spült letzteres mit kaltem Wasser vollständig ab, verdünnt die Lösung mit dem Waschwasser und fügt aus einer in C.-C. eingetheilten Geißler'schen Bürette (Fig. 416) so lange titrite Chamäleonlösung zu der beständig umzurührenden abgekühlten Flüssigkeit, bis die gelbgewordene Farbe der ersteren durch den nächsten Tropfen in Hellroth übergegangen ist. Man kann noch ohne Weiteres von der Chamäleonlösung zutröpfeln, so lange deren rothe Farbe rasch verschwindet; gehen aber gebildete rothe Wolken langsam weg, so muß man mit dem Zutropfen behutsamer sein.

Fig. 416.



Die sehr zweckmäßige Geißler'sche Bürette besteht aus einer in C.-C. eingetheilten Glasröhre *a* mit Einguß *b*. Das Ablassen der Flüssigkeit am unteren Ende geschieht durch Lüften eines Glasstabes *c*, welcher in dem Stöpsel *d* gedreht wird.

Man titrirt die Chamäleonlösung auf die Weise, daß man 3,5 Grm. reinen, weichen, feinen Eisendraht (nicht starken, stahlartigen Clavierfaitendraht) in einem geräumigen Kolben, der mit einem Korke und einer darin befindlichen ausgezogenen Glasröhre versehen ist, in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Lösung mit viel ausgekochtem kalten Wasser verdünnt und die Chamäleonlösung aus der Bürette bis zur Entstehung der röthlichen Färbung zutröpfelt. Nachdem die verbrauchte Menge abgelesen, verdünnt man die ganze Lösung genau mit so viel Wasser, daß 100 C.-C. davon 3,5 Grm. Eisen entsprechen. Die bei der Eisenerzprobe verbrauchten C.-C. einer so titrirten Lösung geben unmittelbar die Eisenprocente im Erze an. Die Chamäleonlösung darf mit dem Kork der Bürette nicht in Berührung kommen, weil sie durch organische Körper desoxydirt wird.

b) Die Tupfprobe von Penny. Dieses Verfahren, in England öfters angewandt, beruht darauf, daß man das Eisenerz in Salzsäure löst, vorhandenes Eisenoxyd durch unterschwefligsaures Natron oder nach Schabus durch Kochen mit Zink zu Oxydul reducirt und, nachdem in ersterem Falle die schweflige Säure durch Sieden völlig ausgetrieben, so lange eine titrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali hinzusetzt, bis Eisenkaliumcyanidlösung die völlige Umwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd anzeigt nach folgendem Vorgange: $6 FeCl + 7 HCl + KO \cdot 2 CrO_3 = 3 Fe_2Cl_3 + KCl + 7 HO + Cr_2Cl_3$.

Nach Percy gewährt dieses Verfahren vor dem Marguerite'schen nachstehende Vortheile: Die Chromsalzlösung läßt sich leicht herstellen, verändert sich nicht beim längeren Stehen oder durch organische Stoffe und die Probe erfordert kürzere Zeit, ohne ein weniger genaues Resultat zu geben.

Rösten der Eisensteine. Mit Ausnahme der mulmigen oder milden Erze und meist der Kläre werden die Eisenerze in der Regel geröstet, weil sie, selbst wenn sie keine schädlichen Beimengungen enthalten, im frisch geförderten Zustande wegen Mangels an Vorbereitung, vorzüglich beim Verschmelzen in niedrigen Oefen, weißes Roheisen mit eisenhaltiger Schlacke geben.

Das Rösten bezweckt:

1) Eine Verminderung des festen Zusammenhanges der Eisensteine, ein Mürbebrennen zuweilen unter Vermehrung des Volums, um sie leichter zerkleinern zu können und die Reduction durch eindringendes Kohlenoxydgas zu befördern. Dabei geht im Erze vorhandenes Eisenoxydul nach und nach zum Theil in Oxyd über, ohne daß dies eigentlich der Zweck der Röstung ist, z. B. bei Spatheisenstein und Magneteisenstein. Alle Erze, welche Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat enthalten, sind leichter reducirbar, als die oxydulhaltigen, weil das Oxydul sich leicht mit Kieselsäure verschlackt und dann nur sehr schwierig wieder aus der Schlacke abzuscheiden ist. Quarzige Erze löscht man vortheilhaft in Wasser ab, sehr kalkige nicht.

2) Die Entfernung von Wasser, Kohlensäure und kohligen Theilen, wobei ebenfalls eine höhere Oxydation von vorhandenem Eisenoxydul eintreten kann, außer beim Kohleneisenstein, dessen Kohle hauptsächlich nur zu Kohlenoxydgas verbrennt, wodurch eine mehr reducirende als oxydirende Wirkung ausgeübt wird. Die Entfernung der genannten Substanzen beim Verschmelzen ungerösteter Erze würde eine Abkühlung und Unregelmäßigkeiten im Ofengange herbeiführen, die mit Kalk verbundene, erst bei ziemlich hoher Temperatur entweichende Kohlensäure würde sich auf Kosten von unnütz verbrennender Kohle in Kohlenoxydgas verwandeln u. dgl. m.

Während man in Westphalen die Kohleneisensteine sorgfältig röstet, werden sie in Schottland meist im frisch geförderten Zustande ungeröstet verschmolzen, wo man dann ein gutes graues Eisen erhält. Kommen dieselben geröstet zur Verwendung, so schlägt man einen Theil des reichsten und reinsten Blackbands ungeröstet zu.

3) Eine Oxydation eingemengter Schwefelmetalle

und Schwefelarsenmetalle, verbunden mit einer theilweisen Verflüchtigung des Schwefels und Arsens in Substanz oder in oxydirtem Zustande und möglichste Verwandlung dieser Metalle in Oxyde. Man erreicht dies am vollständigsten, wenn die Erze in geeigneter Größe (Stücke von 30 bis 40 Cubikzoll Inhalt) hinreichend lange in einer angemessenen Temperatur bleiben, wobei sie so porös werden, daß die atmosphärische Luft, welche noch möglichst unzersetzt mit den gasförmigen Verbrennungsproducten zu den Erzstücken gelangt, diese hinreichend durchdringt. Unter diesen Umständen giebt der vorhandene Schwefelkies, FeS_2, unter Bildung von Magnetkies, $5FeS + Fe_2S_3$, bei Einwirkung der Hitze einen Theil Schwefel ab, welcher durch den Sauerstoff der in den Poren vorhandenen Luft sowohl, als durch den des Eisenoxyds in schweflige Säure verwandelt wird. Diese entweicht entweder unverändert oder bildet im Contacte mit dem oxydirten Eisen schwefelsaure Salze. Kupferkies, $CuS_2 . Fe_2S_3$, verhält sich ähnlich, indem $Cu_2S . FeS$ zurückbleibt. Arsenkies, $FeS_2 + FeAs$, giebt arsenige Säure, etwas basisch arsensaures Eisenoxyd, und Einfachschwefeleisen, FeS, bleibt zurück. Die in diesen drei Mineralien auf eine niedrigere Schweflungsstufe zurückgeführten Metalle verwandeln sich bei fortgesetztem Einflusse der Luft in freie Metalloxyde und schwefelsaure Metalloxyde, letztere bei stärkerer Hitze in freie Metalloxyde. Kohlensaure Erden werden dabei unter Abgabe ihrer Kohlensäure in schwefelsaure Salze verwandelt. Schwerspath, Gips, sowie phosphorsaure und arsensaure Salze erleiden keine Veränderung. Sind die Erze zu dicht, oder wirkt auf dieselben eine schon durch Kohlenstoff oder Wasserstoff von dem größten Theil ihres Sauerstoffs beraubte Luft ein (z. B. beim Rösten des Kohleneisensteins) oder wurden zu große Erzstücke nicht lange genug in einer angemessenen Temperatur erhalten, so bleiben Schwefelmetalle oder Schwefelarsenmetalle neben schwefelsauren Salzen im Röstgute zurück, was besonders auch noch bei Anwendung einer zu hohen oder zu niedrigen Rösttemperatur eintritt. Bei zu großer Hitze erleiden Erze, welche hauptsächlich aus Eisenoxyduloxyd bestehen oder leichtflüssige Silicate, Kieseleisenstein rc. eingemengt enthalten, leicht eine Sinterung, in Folge dessen sie dichter und schwerer reducirbar werden und eine weitere Oxydation der schädlichen Beimengungen nicht stattfinden kann. Dasselbe tritt ein, wenn die Erze bei zu niedriger Temperatur geröstet werden. Stets muß jede Sorte von Erzen, welche sich in der Hitze verschieden verhalten oder wegen Mangel an schädlichen Beimengungen einer geringeren Röstzeit bedürfen, als schwefelhaltige, für sich geröstet werden. Während leicht sinternde Erze vielleicht nur einer mäßigen Rothglühhitze bedürfen, müssen Erze, die diese Eigenschaft nicht besitzen, bis zur lichten Rothgluth erhitzt werden. In Schweden röstet man Eisensteine, die auf Frischroheisen verschmolzen werden sollen, stärker als solche, die für Gußroheisen bestimmt sind. Gut geröstetes Erz zeigt sich im Aeußern verändert, ist mürbe, hat beim Zerschlagen keinen rohen Kern und ist nicht gesintert. Wasserdämpfe haben sich behuf Zersetzung von Schwefel- und Schwefelarsenmetallen wirksamer, als Luft allein erwiesen, wenn letztere möglichst wenig unzersetzt mit in den Ofen tritt (z. B. in Schachtöfen mit Flammen- oder Gasfeuerung). Dabei bildet sich aus dem Schwefeleisen Eisenoxydul und Schwefelwasserstoffgas, welches letztere bei Mangel an Luft in den oberen Ofentheilen wieder schwefelnd wirken kann, dagegen aber bei hinreichendem Luftzutritt zu schwefliger Säure und Wasser verbrennt. Wo man den Eisenstein mit Kohlen oder kohlehaltigen Substanzen gemengt aufgiebt, wird der Wasserdampf beim Durchgang durch die Kohlenschichten in ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxydgas und wenig Kohlensäure zersetzt, welche Gasarten auf die Entfernung des Schwefels gar nicht oder nur wenig einwirken. Ganz ähnlich würde sich Kohleneisenstein verhalten. Röstet man schwefelfreie Eisensteine mit schwefelhaltigem Brennmaterial (Kohks, Steinkohlen), so kann es vorkommen, daß der ungeröstet verschmolzene Eisenstein ein besseres Roheisen giebt, als der geröstete. Man hat zur Königshütte in Schlesien derartige Erfahrungen mit Thoneisenstein gemacht.

Läßt sich der Zweck der Röstung nicht vollständig erreichen, z. B. wo man es vorzugsweise mit Kohleneisenstein zu thun hat, so unterwirft man die gerösteten Erze zweckmäßig noch einem Verwitterungsprocesse (s. S. 131), wobei die noch anwesenden Schwefelmetalle durch Oxydation in neutrale schwefelsaure Salze übergehen, welche mit den bereits vorhandenen durch Auslaugen mit Wasser entfernt werden. Die Röstung muß alsdann so geleitet sein, daß sich im Röstgut neben einfachen Schwefelungen neutrale lösliche schwefelsaure Oxydulsalze bilden; bei Anwendung einer zu hohen Rösttemperatur erzeugen sich basische, in Wasser unauflösliche Salze, desgleichen wenn es beim Auswässern an der hinreichenden Menge Wasser fehlt, in Folge dessen sich aus der schwefelsauren Eisenoxydullösung neutrales und basisch schwefelsaures Eisenoxyd in Form eines gelbbraunen Schlammes abscheidet.

Der Verwitterungsproceß wird dadurch eingeleitet, daß man die noch glühend in Wasser abgelöschten Erze zerkleint, zu flachen Haufen zusammenstürzt oder auf Bühnen bringt, längere Zeit an der Luft liegen läßt und durch Gerinne Wasser über dieselbe vertheilt.

Durch dieses Verfahren läßt sich der Schwefelgehalt auf ein solches Minimum herabbringen, daß derselbe durch hinreichende Kalkzuschläge beim Schmelzproceß unschädlich gemacht werden kann.

Zu Ilsenburg am Harze werden kieselige und kalkige Erze in Schachtöfen, die reineren Erze, namentlich Brauneisenstein, in Stadeln geröstet, hierauf in freien Haufen aufgestürzt und sobald sie durch atmosphärische Einwirkung hinreichend feucht geworden sind, zwischen Walzen zerkleint, und zwar die kieseligen mehr als die übrigen. Dann läßt man die Erze noch 2 bis 3 Jahre der Verwitterung ausgesetzt und verbindet damit bei den schwefelkieshaltigen Erzen einen Auslaugeproceß. Letztere werden, wenn sie hinreichend zerfallen sind, wieder zerquetscht und nochmals einige Sommermonate hindurch ausgelaugt.

Zu Trzinietz in Schlesien stürzt man geröstete Spatheisensteine in Haufen von 700 bis 800 Kübeln, à 220 bis 260 Pfd., 4 bis 5 Fuß hoch in Abwit-

terungsteiche von 3 bis 4 Fuß Höhe mit 1 bis 2 Fuß Wasserstand. Man läßt Abends das Wasser an, welches nur den unteren Theil des Haufens durchdringt, sich aber durch Capillarität in die Höhe zieht; am Morgen wird das Wasser wieder abgelassen und der Luft der Zutritt gestattet. Bei Berieselung der Haufen von oben werden die Erze leicht verschlämmt. Dieser Proceß wird 2 bis 3 Jahre fortgesetzt.

Das Rösten der Erze wird meist auf den Hüttenwerken ausgeführt. Kostenersparend ist die Röstung bei den Gruben, wenn man das Brennmaterial als Rückfracht hat. In ersterem Falle legt man die Röstevorrichtung am zweckmäßigsten an einen Gebirgsabhang im Niveau der Hohofengicht und bewirkt den Transport auf Schienen.

Je nach dem Zwecke der Röstung, der Beschaffenheit der Eisensteine, den Materialpreisen und Arbeitslöhnen kommen nachstehende Röstmethoden in Ausführung:

1) Das Rösten in freien Haufen (Meilern). Eine geebnete, nicht feuchte Sohle wird mit einer dünnen Eisensteinsschicht von groben Stücken bedeckt, darauf kommt die unterste Schicht Brennmaterial (Reisigholz, Tennzapfen, Späne, Quandelkohlen, Steinkohlen 2c.), damit dasselbe nicht feucht wird und Luftzug entsteht. Auf diese Unterlage stürzt man 2 bis 3 Fuß hoch Erz. Enthalten die Eisensteine viel schädliche Beimengungen, so dürfen die Erzstücke nicht größer sein, als 30 bis 40 Cubikzoll, bei reineren Erzen bis 1/4 Cubikfuß. Auf die Erzschicht kommt, wenn der Stein frei von Kohle und Bitumen war, eine 3 bis 6 Zoll starke Schicht Brennmaterialien, darauf eine zweite Erzschicht von 2 bis 3 Fuß Stärke und so fort, bis der Haufen eine bestimmte Höhe hat. Man macht die Eisensteinsschichten nach oben gewöhnlich stärker, als unten, weil die Hitze nach oben leicht Sinterungen hervorbringt, wenn dies nicht durch die Abkühlung von außen bei pyramidaler Haufenform verhindert wird. Abgerundet kugelförmigen und abgestumpft pyramidalen Haufen giebt man bei 15 bis 20 Fuß Durchmesser am besten eine Höhe von 6 bis 7 Fuß.

Soll ein leicht röstendes Erz in möglichst kurzer Zeit geröstet werden, so wählt man wohl die länglich pyramidale Form und giebt dem Haufen 3 bis 4 Fuß Höhe, 6 bis 7 Fuß Breite und eine entsprechende Länge.

Zu starke Haufen sind unzweckmäßig, weil die Hitze in der Regel mitten zu groß wird und Sinterungen entstehen.

Bei jeder dieser Formen bringt man die gröberen Erzstücke mehr nach unten und die kleineren nach oben, giebt auch wohl noch eine Decke von Erzklein, um ein zu schnelles Verbrennen des Brennmaterials in Folge des gehemmten Luftzutritts zu verhindern. Bei einer zu dichten Decke verbrennt das Brennmaterial zu unvollkommen, es bilden sich reducirende Gase, wodurch dem Zweck der Röstung entgegengewirkt wird. Es läßt sich jedoch auch bei dichter Decke rösten, wenn man in derselben einige Zuglöcher, wie bei einem Meiler, anbringt und in der Mitte des Haufens ein Schacht gelassen war, welcher so lange leer bleibt, bis durch denselben die unterste Brennmaterialschicht angezündet worden, worauf man ihn mit Eisensteinen ausfüllt. Dieses Röstverfahren erfordert jedoch viel Uebung, um ein gleichmäßiges Röstgut zu erlangen. Die Kohleneisensteine sind meist so reich an Bitumen, daß sie von selbst fortbrennen. Nach Grundmann kann der Schwefelkies derselben nur dadurch zersetzt werden, daß man dieselben bei einer Decke von Erzgrus röstet, den sublimirten Schwefel von der Decke wegräumt und den Haufen längere Zeit der Verwitterung aussetzt.

Die unten angezündeten Rösthaufen brennen je nach ihrer Größe, nach der Witterung, nach der Beschaffenheit der Eisensteine kürzere oder längere Zeit, kleine Haufen mit leichtröstenden Erzen oft nur 8 bis 14 Tage, schwerröstende und unreine Erze, z. B. Magneteisensteine, mehrere Wochen bis Monate.

Dieses Röstverfahren gestattet keine gleichmäßige Röstung, indem dasselbe neben manchen verschlackten Stücken, namentlich da, wo sich Erz- und Brennmateriallagen berühren, viele halbgeröstete liefert, erfordert viel Brennmaterial, veranlaßt aber wenig Arbeitslöhne. Es läßt sich dabei aber sonst nicht gut zu verwerthendes Brennmaterial consumiren, z. B. Quandelkohlen, Kohlenlösch, Holzspäne 2c.

2) Das Rösten in Stadeln unterscheidet sich von dem vorigen Verfahren dadurch, daß das zu röstende Erz mit niedrigen Mauern entweder nur von 3 oder von 4 Seiten so eingeschlossen wird, daß an der Vorderseite ein Eingang bleibt.

Die Anordnung des Rösthaufens in der Stadel geschieht wie bei freien Haufen. Zuweilen macht man die Mauern 10 bis 12 Fuß hoch, wo alsdann die Vorderseite eine während des Röstens zu vermauernde Thür hat, durch welche man die untersten Erzschichten einträgt und die gerösteten Erze auszieht. Man verwendet dabei meist Holzkohlen. Bedürfen Erze, etwa wegen großer Dichtigkeit, wegen eines bedeutenden Schwefelgehaltes 2c. einer starken Hitze und starken Luftzutritt, so bringt man in den Seitenmauern verschließbare Züge (Windlöcher) an und setzt auch wohl in die Mitte der Stadel einen durchbrochenen gemauerten Schornstein. Das Anzünden geschieht wie bei freien Haufen und ist hinsichtlich der Röstzeit dasselbe zu merken. Gegen das Rösten in freien Haufen spart man beim Stadelnrösten an Brennmaterial und kann eine gleichmäßigere Temperatur im Rösthaufen erhalten.

Zu Ilsenburg am Harze röstet man in Stadeln von 7 Fuß Höhe, 19 Fuß Länge und 12 Fuß Breite mit Zügen in den Seitenmauern und einem Schornstein im Innern Brauneisensteine, wobei man durch entsprechendes Oeffnen und Schließen der Züge das Feuer von oben nach unten leitet. Man kann in diesen Stadeln bei Anwendnng von Fichtenreisig und Fichtenzapfen selbst klare Erze gut abrösten.

3) Das Rösten im Schachtofen ist wirksamer als das Haufen- und Stadelrösten, indem man die Erze jedem entsprechenden Temperaturgrad aussetzen kann; man erhält ein besser geröstetes Product, welches beim Verschmelzen weniger Brennmaterial erfordert und gutes Roheisen liefert, spart an Brennmaterial und kann die nach dem Rumford'schen Principe erbauten Oefen in continuirlichem Betriebe erhalten. In großen

Oefen erfolgt bei nicht sinternden Erzen die Röstung gleichmäßiger und schneller. Man giebt dem Ofenschacht bald eine bauchige, bald eine cylindrische Form, zieht auch wohl den Ofen je nach der Beschaffenheit der Erze nach oben oder nach unten zusammen. Ein Zusammenziehen des Schachtes nach oben erhöht die Temperatur an der Gicht, in Folge dessen daselbst das Brennmaterial unnütz verbrennt, leicht eine Sinterung, auch theilweise Reduction der Erze eintritt und die Gichten unregelmäßiger niedergehen. Ein Zusammenziehen des Schachtes nach unten verlangsamt den Ofengang. Danach wird man für leichtflüssigere Erze die Cylinder- oder Prismenform vorziehen, für strengflüssigere, festere eine Zusammenziehung des Schachtes nach oben und unten, um die Erze längere Zeit einer höheren Temperatur auszusetzen, für mulmige der besseren Auflockerung wegen einen oben etwas zusammengezogenen Schacht. Bei im Querschnitt kreisrunden Oefen rücken die Massen in der Mitte schneller nieder als am Rande, werden dadurch ungleichmäßig erhitzt und erleiden leicht eine theilweise Reduction. Man zieht deshalb, namentlich bei größeren Oefen einen prismatischen Querschnitt mit gebrochenen Ecken vor. Die Höhe der Oefen hängt von der Korngröße und Leichtflüssigkeit des Erzes hauptsächlich ab. Bei 4 bis 8 Fuß Weite können die Oefen bei strengflüssigen Stufferzen bis 20 Fuß Höhe erhalten. Mulmige Erze erfordern eine geringere. Am vortheilhaftesten sind die nach Art der Rumford'schen Kalköfen eingerichteten Röstöfen, aus denen der Eisenstein früher oder später, je nach seiner Beschaffenheit, unten ausgezogen werden kann, während man oben frischen nachgiebt. Die Arbeitslöhne pflegen sich höher zu stellen als beim Haufenrösten, dagegen die Gesammtkosten geringer. In England kostet die Ofenröstung auf die Tonne (20 Ctnr.) 5 Sgr. weniger als die Haufenröstung, im Siegenschen $4\frac{1}{2}$ Sgr., am Harze auf das Fuder = 18 Cubikfuß $2\frac{1}{2}$ Sgr. weniger.

Je nachdem man das Erz mit dem Brennmaterial im Ofen schichtet oder ersteres durch Flammenfeuer erhitzt, unterscheidet man:

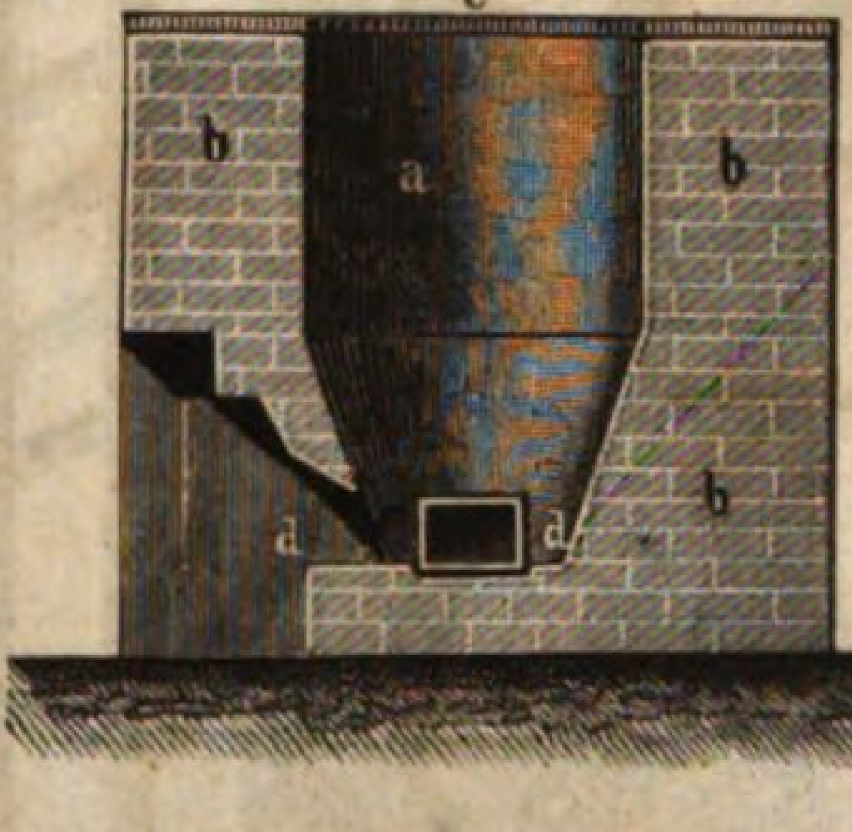
a) Das Rösten in Schachtöfen, in welchen das Erz mit dem Brennmaterial geschichtet wird. Hierbei findet wegen der Berührung von Erz und Brennmaterial eine vollständigere Ausnutzung des letzteren Statt, allein die aufsteigenden reducirenden Gasarten hemmen die Einwirkung der atmosphärischen Luft aufs Röstgut und an den Berührungsflächen mit dem Brennmaterial findet leicht eine Sinterung Statt. Man wendet dieses Verfahren besonders da an, wo es weniger auf die Entfernung schädlicher Bestandtheile durch Oxydation, als auf die Auflockerung des Erzes durch die Hitze ankommt. Indeß kann erstere dadurch befördert werden, daß man Züge an den Seiten des Ofens anbringt oder auch Wasserdampf zuführt.

Nach der leichteren oder schwereren Verbrennlichkeit des Brennstoffs erhalten die Oefen auf der Sohle einen Rost (Kohks, Steinkohlen) oder nicht (Holz, Holzkohlen oder Torf ꝛc.). Oefen mit Rost gestatten den Vortheil einer gleichförmigeren Röstung in Folge des regelmäßiger vertheilten Luftzuges. Der Rost kann ein Plan-, Kegel-, Sattel- oder Treppenrost sein.

Schachtöfen ohne Rost. Solche Oefen wendet man da an, wo das Erz in gröberen Stücken geröstet wird, also recht locker liegt und ein leicht verbrennliches Brennmaterial vorhanden ist. Die Luft tritt dann durch die Ausziehöffnungen zu, welche unvollständig verschlossen werden. Zur Erleichterung des Ausziehens der gerösteten Erze macht man die Sohle des Ofens kegelförmig oder pyramidal.

Zu Lerbach am Harze röstet man Rotheisensteine mit Holzästen, Tannenzapfen, Quandelkohlen ꝛc. in abwechselnden Schichten in einem Ofen (Fig. 417) von der Form eines Cylinders *a* von 8 Fuß Höhe und 8 Fuß

Fig. 417.



Durchmesser in Verbindung mit einem abgestumpften Kegel von 6 Fuß Höhe und 4 Fuß unterem Durchmesser. Die Ausziehöffnungen *d* haben 2 Fuß 8 Zoll Weite und 2 Fuß 4 Zoll Höhe. *b* bezeichnet das 18 Fuß breite und 16 Fuß hohe Rauhgemäuer, *c* die Gichtöffnung.

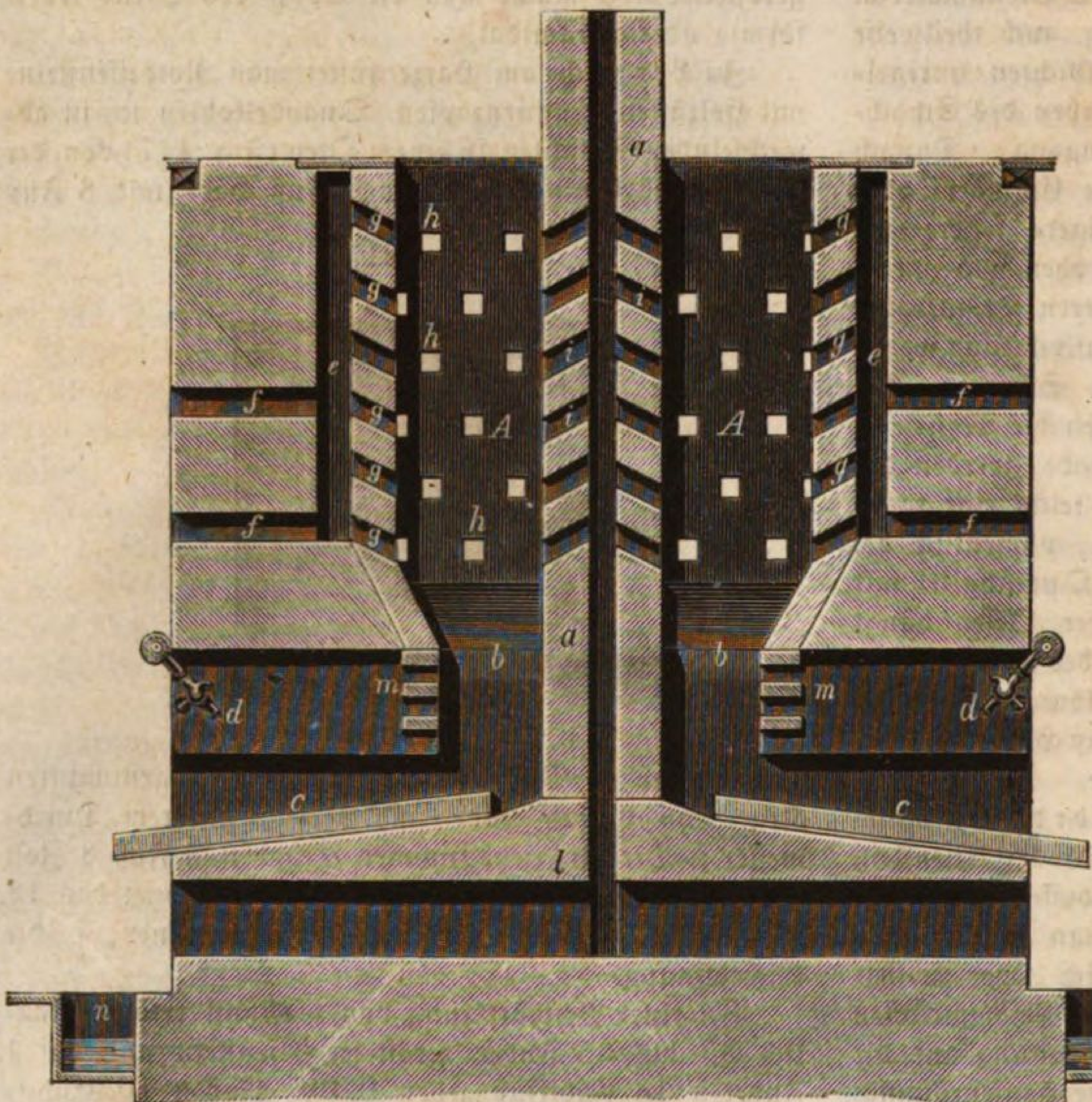
Bei einer Beschäftigung von 6 Mann erfolgen täglich 33 bis 35 Fuder gerösteter Eisenstein und auf 1 Fuder à 18 Cubikfuß gehen 0,496 Maß à 10 Cubikfuß Quandelkohlen, 4,433 Stück Astwasen und 2 Ngr. 8 Pf. Arbeitslohn; und sämmtliche Röstkosten belaufen sich auf 9 Ngr. 9,69 Pf., also nahe 10 Sgr. Bei der Röstung der Braun- und Thoneisensteine in freien Haufen ist die Production etwa um $\frac{3}{8}$ höher, so daß ein Arbeiter 7 bis $7\frac{1}{2}$ Fuder täglich durchrösten kann, die Röstkosten betragen aber bis $12\frac{1}{2}$ Sgr.

Zu Hochdahl im Siegenschen wendet man sehr zweckmäßige Röstöfen von $4\frac{1}{2}$ Fuß Länge, 4 Fuß Breite und 9 Fuß Höhe über dem 25° geneigten, 3 Fuß hohen Abrutschsattel an. In der Vorder- und Hinterwand befindet sich $1\frac{1}{2}$ Fuß über dem mit Gußeisenplatten bedeckten Rost (Sattel) je ein Reihe Zuglöcher. Rauh- und Kernschacht ist durch eine 2 Zoll starke Füllung getrennt. Man röstet täglich 50 Scheffel Siegensche Spatheisensteine, resp. 58 Scheffel Rotheisensteine mit 5 bis 6 Scheffel Brennmaterial (Gemenge von $\frac{2}{3}$ Cindern und $\frac{1}{3}$ Grießkohlen) ab, wobei auf jede Lage Eisenstein von 5 bis 6 Scheffeln eine verhältnißmäßig dicke Schicht Brennstoff kommt. Der Ofen hat 2 Ausziehöffnungen, und ein System von 3 Oefen kostet 1200 Thlr.

Hinsichtlich einer noch vollständigeren Luftzuführung zu schwefelkiesreichen Spatheisensteinen hat sich in der Gollrath zu Mariazell nachstehende Einrichtung (Fig. 418) als sehr wirksam erwiesen: *A* sind zwei

63 Fuß lange Ofenräume, durch die verticale Wand *a* mit den Zügen *i* von einander getrennt und zu unterst durch $2\frac{1}{2}$ Fuß breite dachförmige Mauern *b* in zehn $4\frac{1}{4}$ Fuß lange Abtheilungen getheilt. Die durch die Canäle *f* in den Spalt *e* einziehende Luft

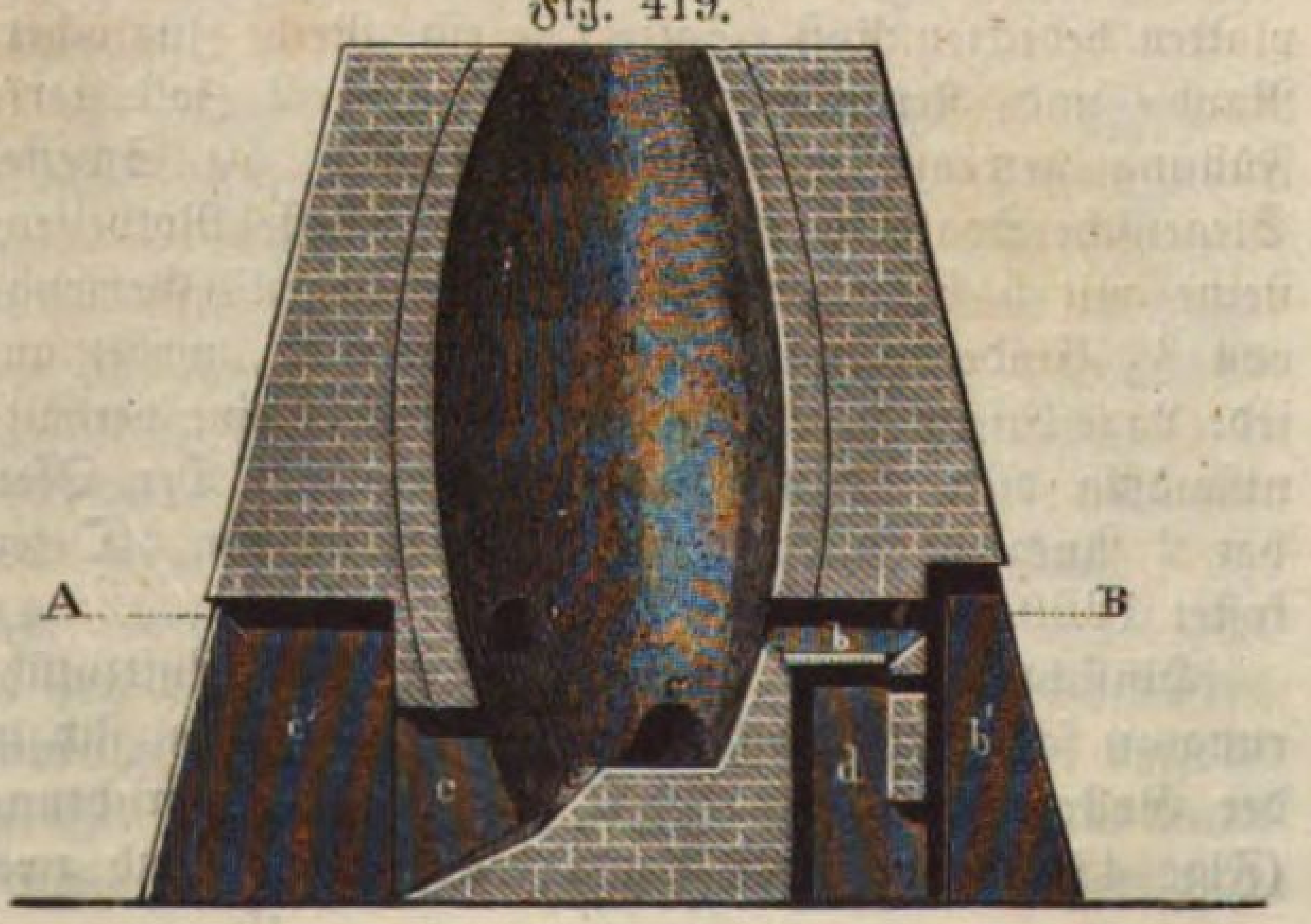
Fig. 418.



tritt durch die Züge *g* in den Ofen, desgleichen gelangt aus dem Hauptzuge der Scheidewand *a* die Luft durch die Nebenzüge *i* in *A* und außerdem befinden sich noch Zuglöcher *h* in den schmalen Wänden. Die gerösteten Erze gelangen auf der eisernen Abrutschplatte *c* aus dem Ofen und werden auf deren unterem Theil mit Wasser aus dem Hahn *d* übergossen, welches sich demnächst in *n* sammelt.

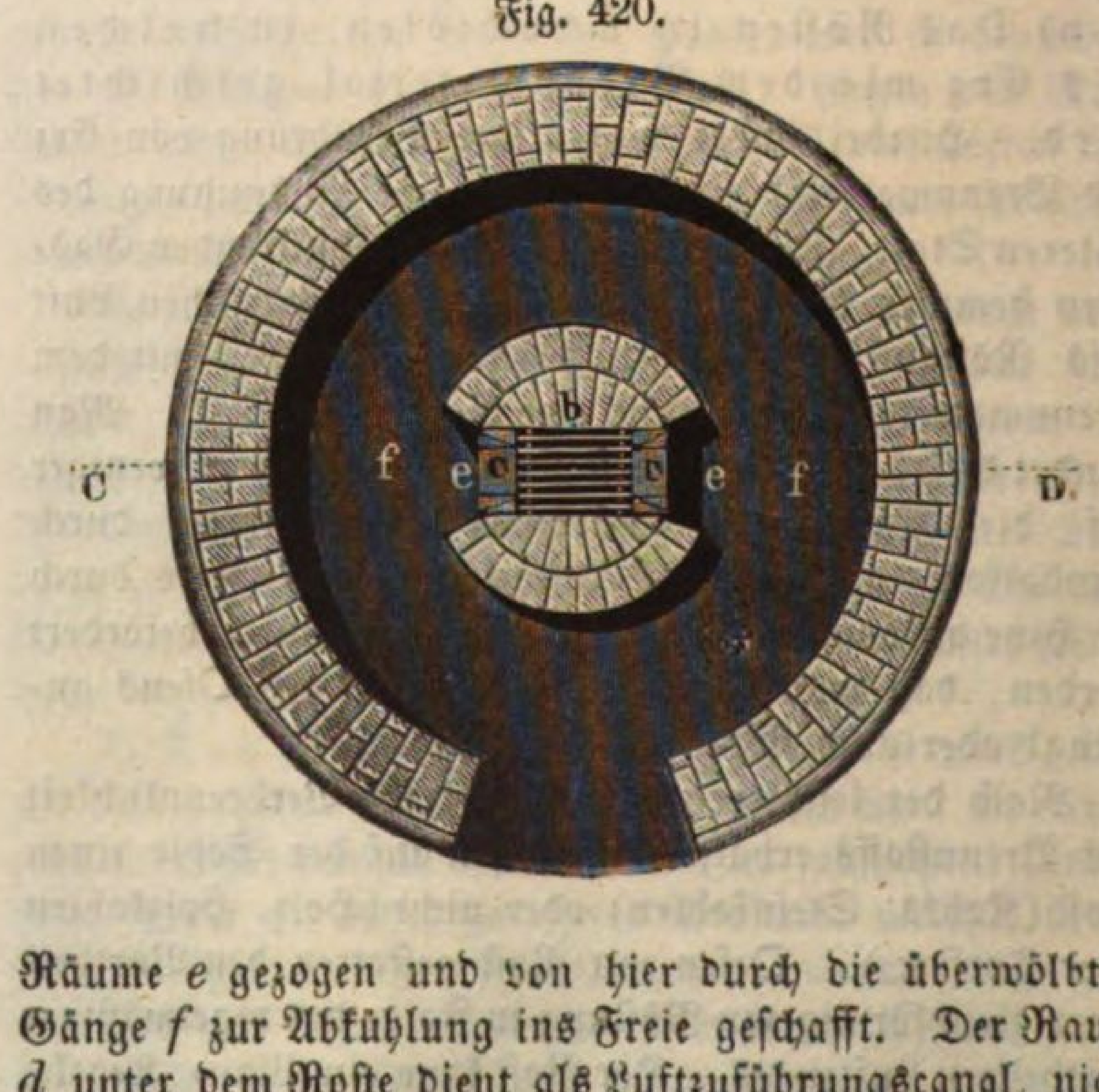
Oefen mit horizontalem Rost. Auf den oberschlesischen Eisenwerken wendet man Röstöfen (Fig. 419 und 420) von 14 bis 18 Fuß Höhe, $6\frac{1}{2}$ Fuß

Fig. 419.



Weite oben an der Gicht, $7\frac{1}{2}$ Fuß Weite im Bauche und 3 Fuß Weite am Roste *b* an. Der Kernschacht *a* oder das Futter besteht aus feuerfesten Thonziegeln. Zwischen diesen und dem Rauhgemäuer bleibt ein schmaler Raum, die Füllung, welche mit kleinen Ziegelstückchen ausgefüllt ist. Will man den Ofen in Gang setzen, so legt man auf den Rost *b*, um ihn vor Beschädigung zu schützen und einen zu starken Luftzug zu vermeiden, Ziegeln mit hinreichenden Zwischenräumen neben einander, bringt darauf trocknes Holz, dann einige grobe Steinkohlen und füllt den Ofen mit abwechselnden Schichten von Erz und Brennmaterial (Kohksklein, Cinders) bis zur Gicht, wobei auf 3 Centner oder $3\frac{1}{2}$ rheinl. Cubikfuß Erz 3 Centner Brennmaterial gerechnet werden. Man zündet das Holz unten an, erhält etwa 24 Stunden ein schwaches Feuer, öffnet dann die 2 Fuß breiten und $1\frac{1}{4}$ Fuß hohen Schürlöcher (Ausziehöffnungen) *c* und zieht die Erze so lange aus, bis noch nicht geröstetes Erz zum Vorschein kommt, worauf man die Schürlöcher wieder zusetzt, neues Erz von oben zugiebt und alle 12 Stunden zieht und füllt. Bei normalem Gange kann der Ofen jedesmal ungefähr bis zur Hälfte entleert werden. Das Erz wird in die

Fig. 420.



Räume *e* gezogen und von hier durch die überwölbten Gänge *f* zur Abkühlung ins Freie geschafft. Der Raum *d* unter dem Roste dient als Luftzuführungscanal, nicht als Aschenfall. Der Ofen faßt 6 Gichten Brauneisen-

stein à 15 Tonnen à 5 Ctnr. und 6 Gichten Brennmaterial à 1 $^1/_2$ Tonne.

Im Siegenschen röstet man Spatheisensteine in Oefen von 17 Fuß Höhe, 6 Fuß oberer und 3 Fuß unterer Weite und 65 Tonnen à 7 $^1/_2$ Cubikfuß Capacität. 3 Fuß über der Sohle liegen Roststäbe, 3 Zoll von einander, während sich 2 Fuß tiefer ein zweiter zur Feuerung dienender Rost befindet. Beim Füllen des Ofens bedeckt man den oberen Rost etwa eine Hand hoch mit groben Holzkohlen und setzt auf diese gröblich zerschlagenen Eisenstein dergestalt, daß Lagen von 5 Tonnen Eisenstein mit Lagen von $^5/_4$ Scheffel Cinders oder Rostkohks von Puddelöfen wechseln, bis der Ofen voll ist. Durch eine Holzfeuerung auf dem unteren Rost bringt man nach und nach die Cinders ins Glühen. Nach 3 Tagen, wobei auf dem Roste etwa 150 Pfd. Holz verbrannt sind, ist der Eisenstein im unteren Theil des Ofens völlig abgeröstet; man nimmt alsdann die oberen Roststäbe heraus, zieht gegen 15 Tonnen Eisenstein aus dem Ofen und giebt wieder Lagen von 5 Tonnen Eisenstein und 1 Tonne Cinders auf. Man kann dann täglich gegen 15 Tonnen gut gerösteten Eisenstein erhalten, dessen Kosten sich gegen das frühere Haufenrösten um fast 4 $^1/_2$ Sgr. pro Tonne vermindert haben. Ihne hat einen solchen Siegenschen Ofen dadurch für die Zuführung von Wasserdampf zugerichtet, daß er im Innern desselben einen mit vielen Löchern versehenen eisernen Kegel anbringt, in welchen Wasserdampf geleitet wird.

In Steyermark und Kärnthen hat man Oefen in Form einer umgekehrten, abgestumpften vierseitigen Pyramide von 8 bis 12 Fuß Höhe, 5 Fuß oberer und 3 $^1/_2$ bis 4 Fuß unterer Seitenlänge. Die Roststäbe lassen sich an Handhaben herausziehen und wieder einschieben. Unter dem Roste befindet sich ein Raum von 4 Fuß Höhe zur Aufnahme der gerösteten Erze nach dem Wegziehen der Roststäbe.

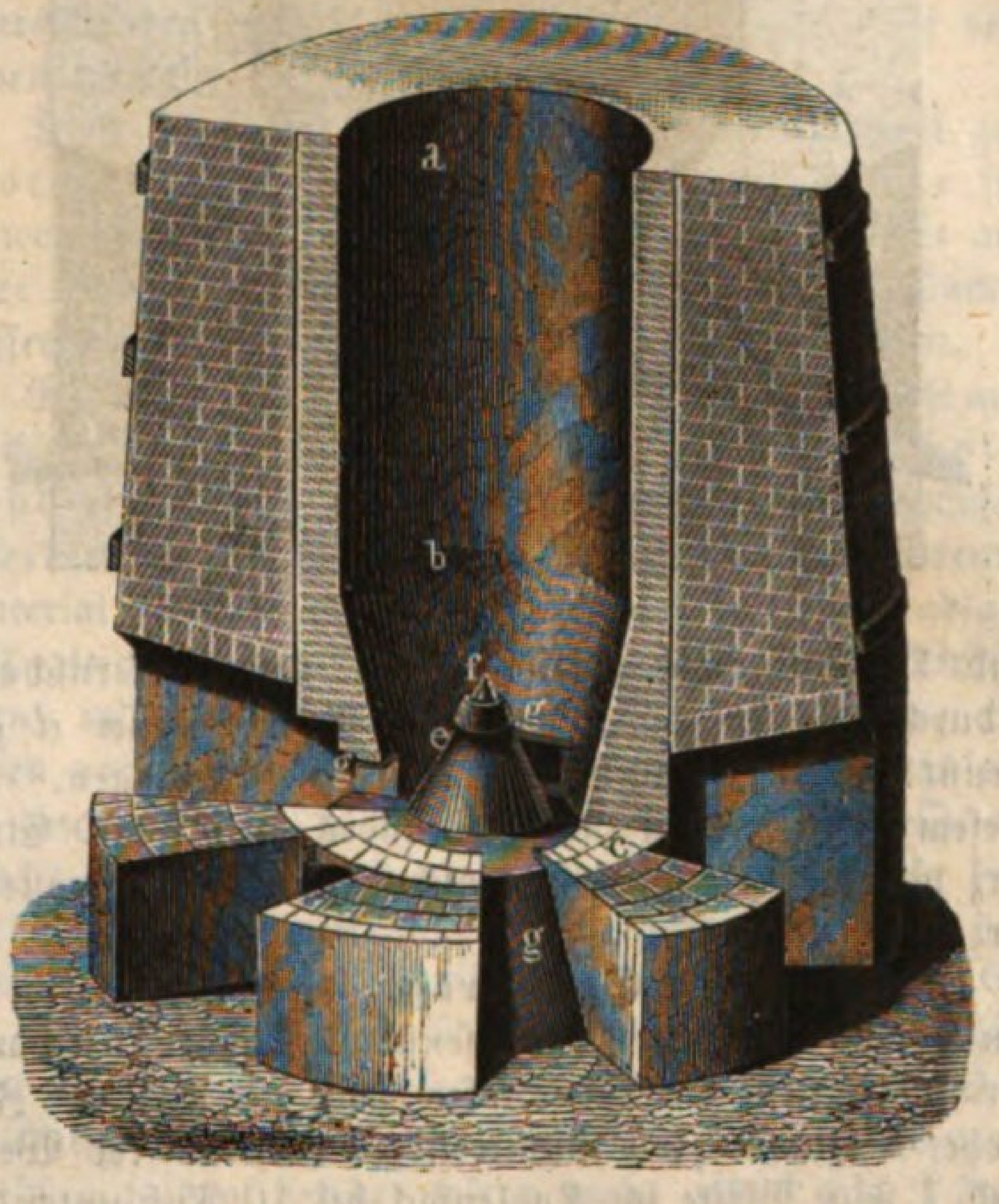
Man verbraucht auf 1 Centner Spatheisenstein 0,3 bis 0,4 Cubikfuß = 3 bis 4 Pfd. Kohlenlösche, während die Erze 19 bis 20 Pfd. beim Rösten verlieren. Zu Mariazell braucht man auf 100 Centner Eisenstein 22 Wiener Cubikfuß Kohlenlösche und erspart auf dieses Quantum gegen das frühere Röstverfahren mit Holz etwa 1 Thlr. 12 Sgr.

Von etwas abweichender Construction sind die Vordernberger und Eisenerzer Röstöfen. Der Schachtraum ist an der Gicht ein Rechteck von resp. 6 und 12 Fuß Seitenlänge. Die beiden langen Seiten gehen senkrecht 16 Fuß bis auf den mit beweglichen Stäben versehenen Rost nieder, die beiden kurzen dagegen sind von der Gicht nieder zuerst etwas nach auswärts, vom unteren Viertel der Höhe an aber so stark nach einwärts gezogen, daß sie nur 10,5 Fuß von einander entfernt sind. Dazwischen ist in der Rosthöhe eine 18 Zoll dicke, auf 4 Fuß Höhe reichende und daselbst sich auskeilende Zunge angebracht, und die beiden langen senkrechten Seitenwände haben beiderseits Absätze von 6 Zoll. Dadurch erhält der Rost nach seiner Länge und Breite in jeder Abtheilung nur 5 Fuß. Die gleichmäßig aufgegebenen Kohlengichten betragen 31 bis 34 Cubikfuß, die Erzgichten 78 Ctnr. In 24 Stunden gehen, je nach der Beschaffenheit des Erzes, 3 bis 6 Gichten durch den Ofen, indem man durch Ausziehen der Roststäbe gewöhnlich 3 Mal in 24 Stunden Röstgut herausrollen läßt. Die Regulirung des Luftzuges geschieht durch Nachsetzen von Erzklein, namentlich an den Wänden herum.

Zu Trzinietz in Oesterreichisch-Schlesien röstet man Karpathensphärosiderite, welche wegen ihres nicht unbedeutenden Gehalts (20 bis 50 Proc.) an Sand und Thon eine höhere Temperatur und einen langen Aufenthalt in der Hitze verlangen, in Oefen von 18 Fuß Höhe. Der an der Gicht und am Rost 4 Fuß weite Ofen erweitert sich bei 3 Fuß unter der Gicht auf 5 $^1/_4$ Fuß ins Gevierte. Man giebt Chargen von 4 Cubikfuß Holzkohlenlösche und Cinders und 12 Cubikfuß Erz und verbraucht auf 1 Ctnr. Erz etwa 4 Pfd. Brennmaterial.

Röstöfen mit conischem Rost. Zu Neudeck in Böhmen hat man dem Roste eine conische Form (Fig. 421) gegeben. Der Ofenschacht ist ungefähr 15 Fuß hoch, zwei Drittel seiner Höhe von der Gicht *a*

Fig. 421.



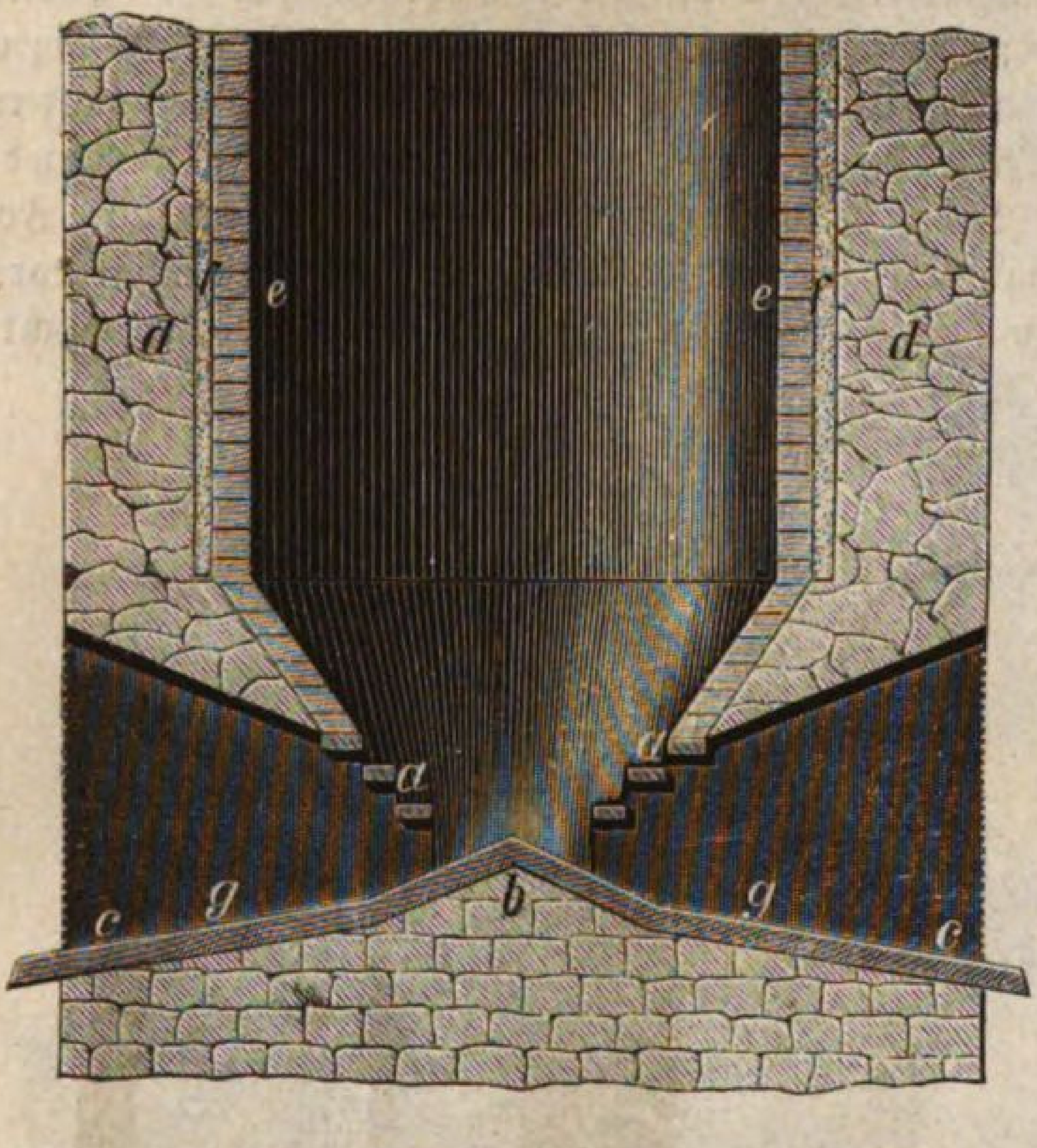
herab cylindrisch mit etwa 6 $^1/_2$ Fuß Durchmesser und in dem unteren Drittel von *b* bis auf die 4 Fuß weite Sohle *c* abgestumpft conisch. In der mit Eisenplatten belegten Sohle befindet sich eine kreisrunde Oeffnung, welche nach unten mit dem gewölbten Canal *d* in Verbindung steht, nach oben aber durch einen kegelförmigen Rost *e* von 3 Fuß Höhe und 3 Fuß unterem Durchmesser überdeckt ist, dessen einzelne Stäbe durch den Hut *f* zusammengehalten werden, welch letzterer von einer in der Achsenlinie des Kegels angebrachten 3 Zoll starken Stange getragen wird. Dieser Rost gestattet die Zuführung von Luft während des Röstens und ein leichtes Herabrollen des Röstgutes nach den Ausziehöffnungen *g*.

Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so stürzt man zuerst 30 Cubikfuß Holzkohlenklein in den Schacht,

so daß der Rost 1 Fuß hoch über der Spitze damit bedeckt ist, darauf 220 Cubikfuß Erz, dann 24 Cubikfuß Kohlenlösche, 200 Cubikfuß Erz, 20 Cubikfuß Kohlenlösche und zuletzt 200 Cubikfuß Erz. Der Ofen wird sodann von unten angezündet, jede der Ausziehöffnungen mit Ziegeln versetzt und der Ofen sich selbst überlassen. Nach 48 Stunden wird der Ofen ganz entleert und wieder gefüllt.

Oefen mit Treppenrost. Dieselben geben in Mariazell gute Resultate und haben nachstehende Einrichtung (Fig. 422). *a* gußeiserner Treppenrost. *b* Abrutschkegel, über dessen Spitze sich der 9 Fuß weite

Fig. 422.



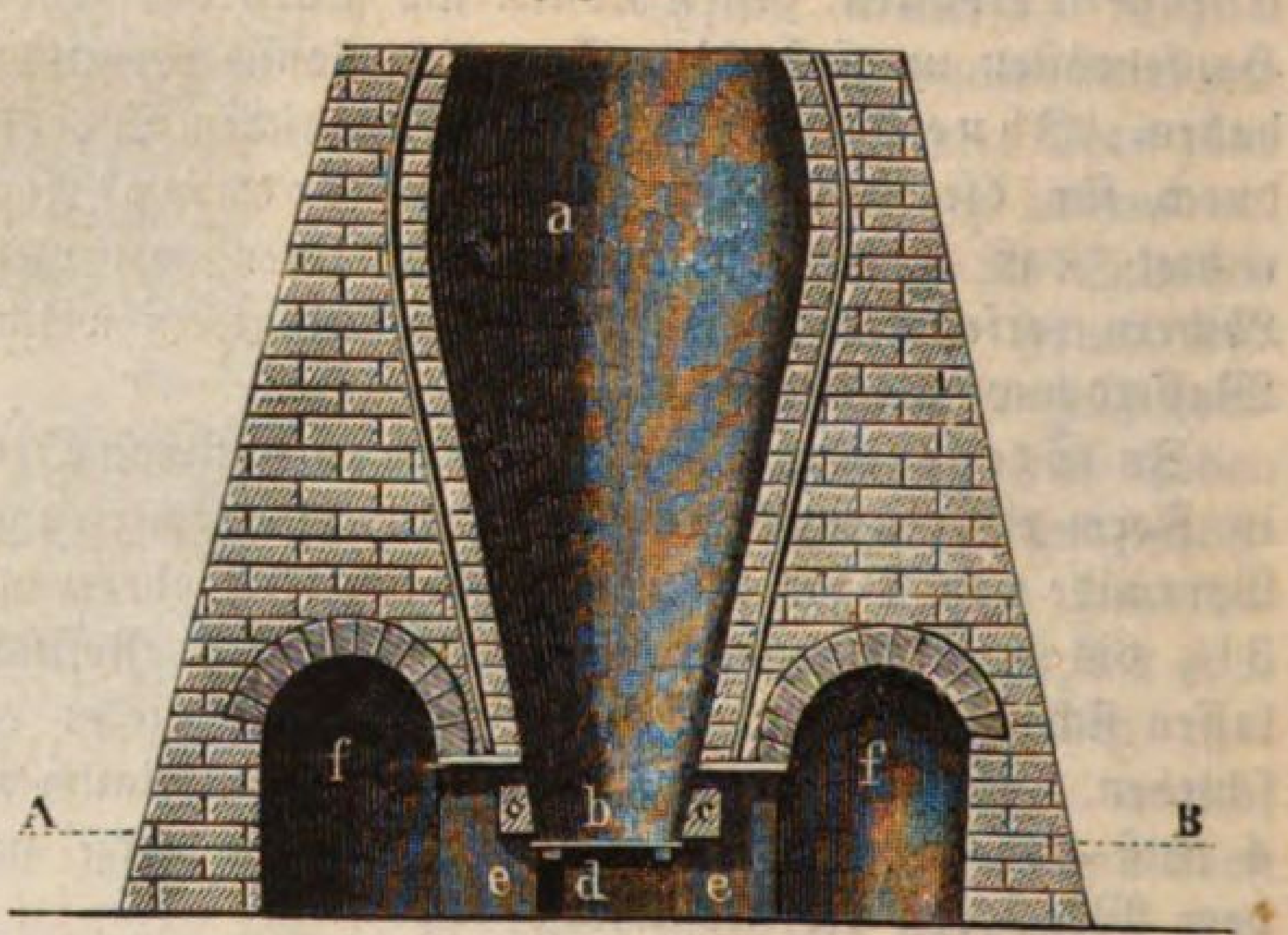
und 12 Fuß hohe Ofen erhebt, dessen Kernschacht *e* durch eine Füllung *f* von dem Rauhgemäuer *d* getrennt ist. *c* Ablaufbahn. *g* Ausziehöffnungen. In diesem Ofen werden in 24 Stunden 80 bis 100 Ctnr. Erz mit 2 Cubikfuß Kohlenlösche auf 1 Ctnr. geröstetes Erz durchgesetzt.

Röstöfen mit Sattelrost. Zu Mägdesprung am Harze röstet man Spatheisenstein, Sphärosiderit und Brauneisenstein in Schachtöfen von 17 Fuß 9 Zoll Höhe, 4 Fuß 4 Zoll Gichtweite, 4 Fuß unterer Weite und 7 Fuß Weite im Kohlensack bei 10 Fuß unter der Gicht. Die beiden einander gegenüberliegenden, $2\frac{1}{2}$ Fuß über dem Fundamente befindlichen Ausziehöffnungen sind 1 Fuß 3 Zoll hoch und 3 Fuß breit und zwischen denselben liegt ein 4 Fuß breiter und 1 Fuß 9 Zoll hoher gußeiserner Sattelrost zur Vermehrung der Zugluft und zur Vertheilung der Röstsäule nach den Ausziehöffnungen hin. In 24 Stunden werden 125 Cubikfuß Sphärosiderit oder 108 Cubikfuß Spatheisenstein geröstet und es gehen auf je 100 Cubikfuß resp. 19,3 und 15,7 Cubikfuß harte Quandelkohlen, während man bei der früheren Haufenröstung resp. 81,8 und 65,7 Cubikfuß davon verbrauchte.

b) Das Rösten in Schachtöfen, in denen das Erz durch Flammenfeuer erhitzt wird, wobei die Feuerung entweder außerhalb oder innerhalb des Ofens liegt oder die Heizung mit Gichtgasen geschieht. Bei diesem Verfahren findet eine bessere Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Röstgut Statt, als bei der vorigen Methode, jedoch mit einem etwas größeren Brennmaterialaufwande. Es lassen sich dabei allerhand Brennmaterialabfälle, welche Flamme geben und nicht zu klein sind, consumiren und man hat die Feuerung in der Gewalt. Wendet man rohe, Schwefelkies enthaltende Steinkohlen an, so können sich im Röstgut schwefelsaure Salze bilden, welche beim Hohofenbetrieb nachtheilig einwirken. Wasserdampf läßt sich mit Nutzen anwenden, desgleichen Gichtgase.

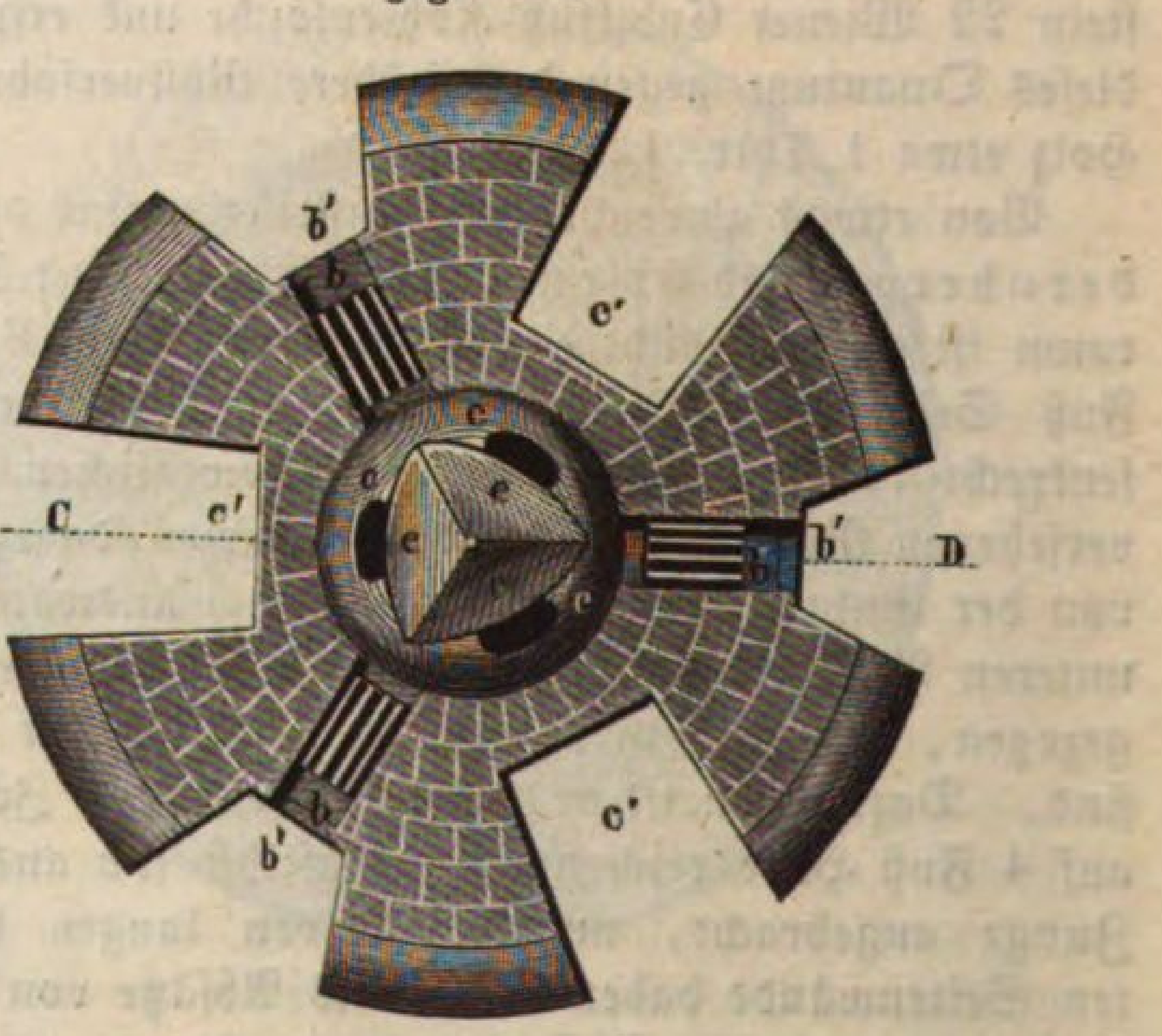
Röstöfen mit seitwärts gelegenen Feuerungen. Diese Oefen, in welche die Flamme nach Umständen aus einem, zwei oder drei Feuerungsräumen geleitet wird, dürfen nie sehr hoch sein, weil sich sonst das Erz zu dicht lagert und dadurch der leicht rußenden Flamme der Durchgang erschwert wird. Die innere Gestalt dieser Oefen kann verschieden sein. Ein dem Rüdersdorfer Kalkbrennofen ähnlicher Röstofen (Fig. 423 und 424) hat einen ellipsoidischen Schacht von 14 bis

Fig. 423.



18 Fuß Höhe und 4 Fuß Durchmesser oben und unten. Die Feuerung mit Holz und Torf, seltener mit Braun-

Fig. 424.

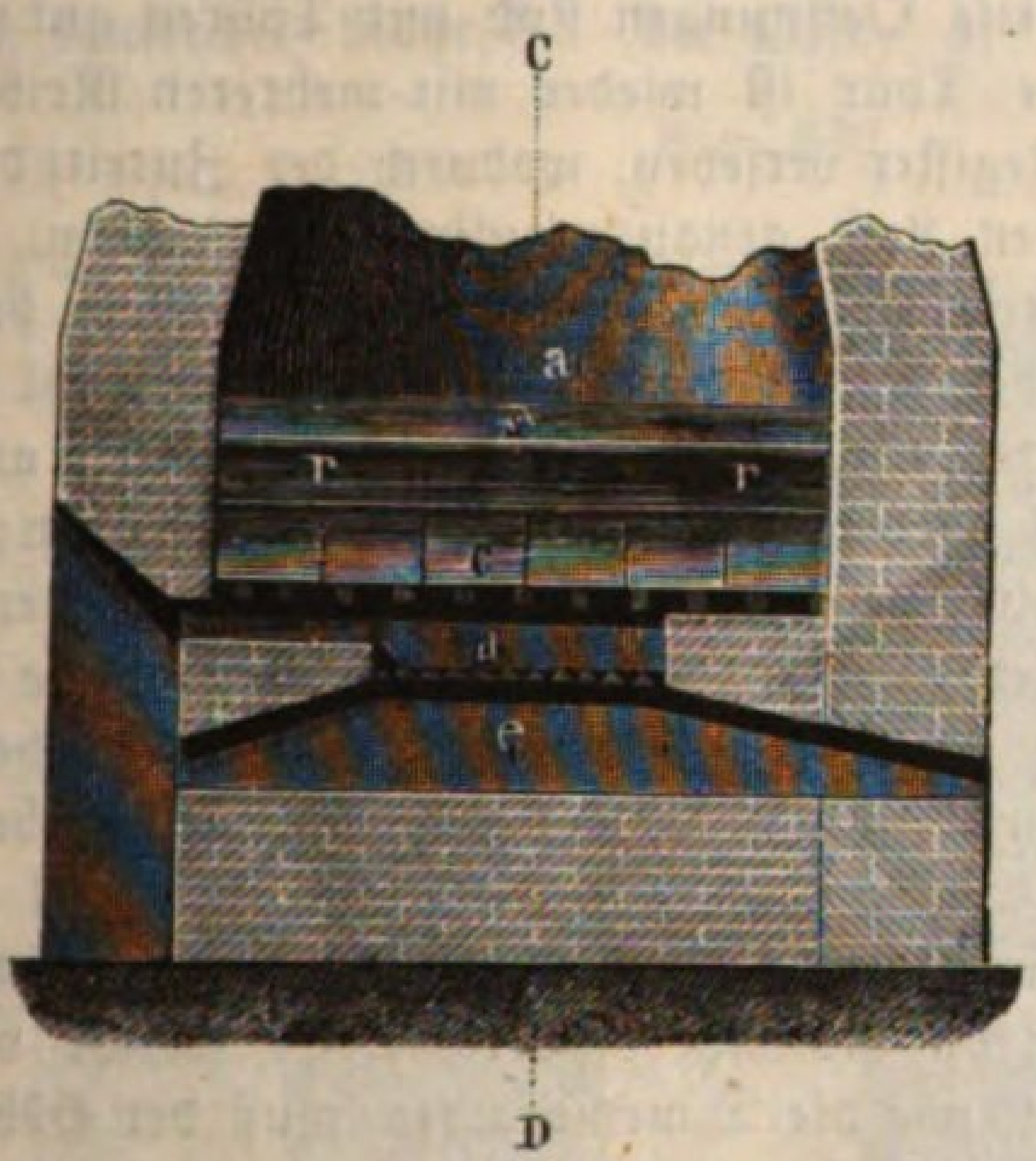


und Steinkohlen, welche in der Regel eine rußige Flamme geben, geschieht auf den Rosten *b*; das geröstete Erz wird durch die Oeffnungen *c* ausgezogen,

gegen welche sich zur Erleichterung dieser Operation die Flächen der dreiseitigen Pyramide *e* neigen. *b' c'* sind überwölbte Räume vor den Aschenfällen *d* und den Ausziehöffnungen. Diese sind zur Regulirung des Luftzuges mit Thüren versehen und man kann eine zu hohe Temperatur durch Oeffnen der Ziehöffnungen, allerdings auf Kosten des Brennmaterials, mäßigen, indem die von den Feuerungsräumen einströmende Wärme schneller durch den Ofen geführt wird. Dabei findet eine kräftiger oxydirende Wirkung Statt.

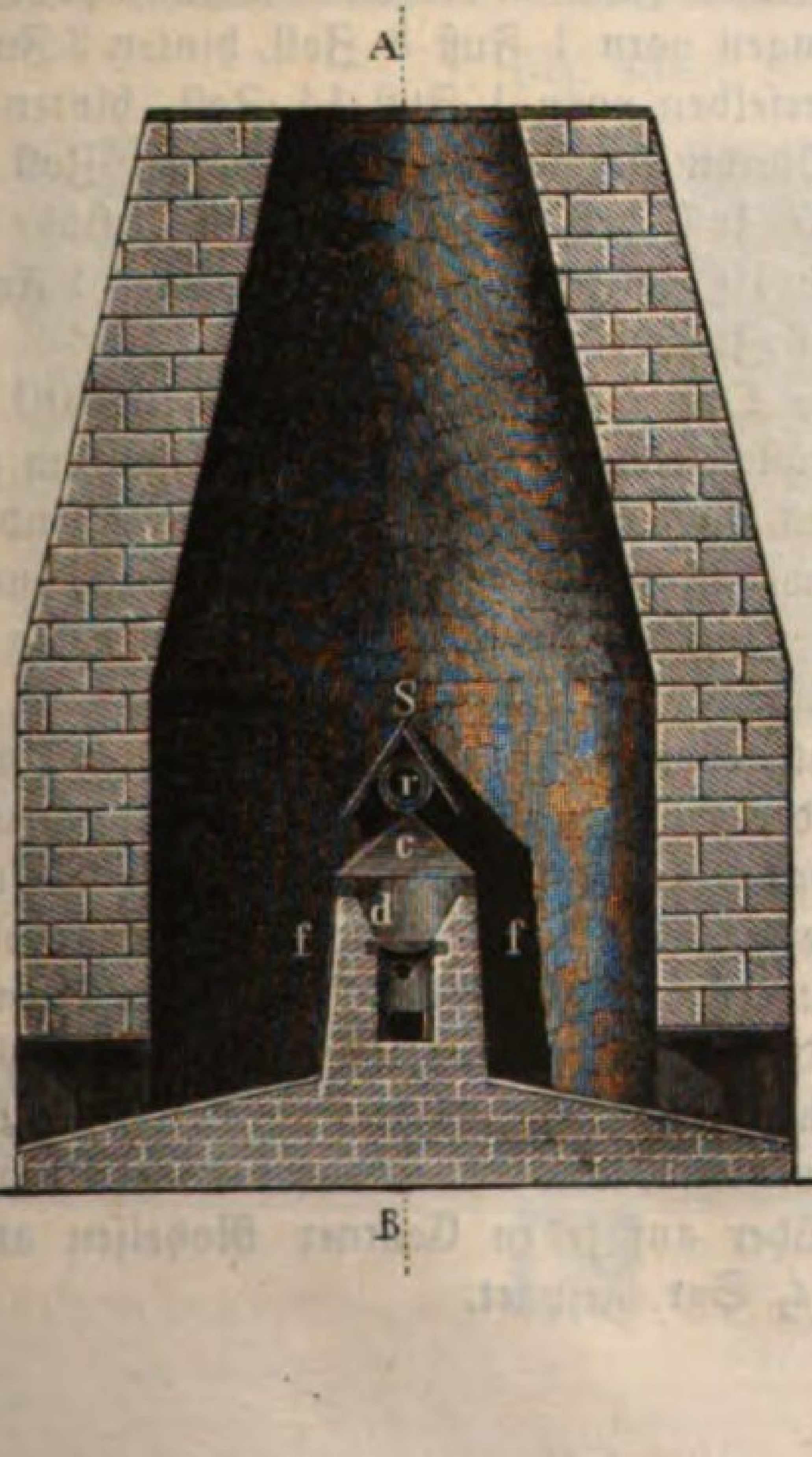
Röstöfen mit im Innern gelegenem Feuerungsraum. Bei dieser Einrichtung vertheilt sich die Flamme besser und geht weniger, als bei voriger Röstmethode, an den Wänden des Ofens in die Höhe. Derartige Oefen (Fig. 425 und 426 ohne *r* und *s*) sind auf

Fig. 425.



schwedischen und norwegischen Hütten in Anwendung. *a* Ofenschacht, 18 Fuß 6 Zoll hoch, oben 4 Fuß 6 Zoll, unten 9 Fuß 2 Zoll weit; Höhe des cy-

Fig. 426.



lindrischen Schachttheiles 6 Fuß. *b* Ausziehöffnungen mit 2 Fuß Höhe vorn; *c* aus dicht neben einander gelegten Gußeisenstücken gebildetes Dach (Schweinerücken) über dem Feuerungsraum *d*. Zur Altenauer Eisenhütte am Harz ist der Feuerraum durch 17 über einem Roste sich erhebende gußeiserne Bogen gebildet, welche 3 Zoll weite Zwischenräume zwischen einander lassen. Ganze Höhe der Feuerungsvorrichtung von der Firstlinie bis zum Anfang der schiefen Ebenen 5 Fuß 2 Zoll. Höhe des eigentlichen Feuerungsraumes *d* 1 Fuß 6 Zoll, untere Breite desselben 1 Fuß, obere Breite 1 Fuß 10 Zoll, Länge desselben 4 Fuß 6 Zoll. Höhe des Aschenfalles *e* 1 Fuß 6 Zoll.

Von Nordenskjöld hat diese Oefen seit 1845 in Finnland und am Ural mit Wasserdampfheizung dadurch vorgerichtet, daß er über die Firste *c* ein durch das Dach *s* geschütztes Dampfrohr *r* hinlaufen läßt, welches an zwei einander gegenüber liegenden Seiten mit je 8 kleinen Oeffnungen versehen ist, durch welche der aus einem Dampfkessel kommende Dampf austritt und sich mit den aufsteigenden Verbrennungsproducten mengt. Zur Hervorbringung eines hinreichenden Zuges muß der Ofen mit einer Esse versehen werden.

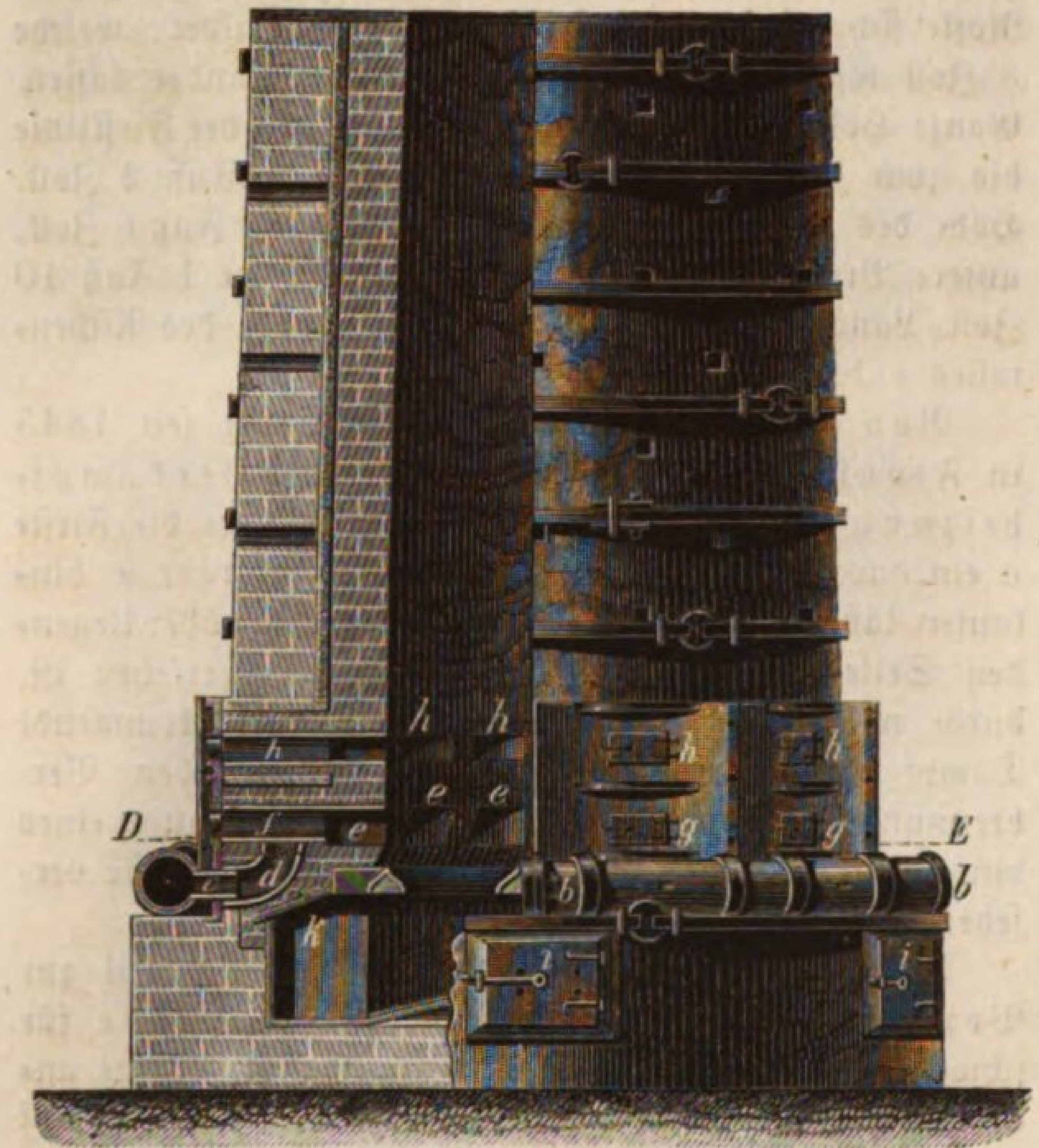
Diese finnischen Oefen sind auch mit Vortheil zur Vorwärtshütte in Schlesien und zu Hörde für schwefelhaltige Kohleneisensteine angewandt. Eine andere Art der Wasserdampfzuführung, welche den Dampf besser vertheilen soll, ist bereits (S. 149) erwähnt.

Röstöfen mit Gichtgasfeuerung. Diese aus Schweden stammende und später auch in Schottland eingeführte Röstmethode mit Eisenhohofengasen erfordert in der Regel nicht nur kein eigenes Brennmaterial, sondern die Röstung erfolgt viel vollständiger und gleichförmiger, als in jedem anderen Schachtröstofen, indem das ausströmende Gas gleichmäßig im Ofen vertheilt wird. Das Auffangen desselben geschieht in einer einzigen Oeffnung von etwa 1 Fuß Querschnitt 10 bis 14 Fuß unter der Gicht und ist für den Hohofengang unmerklich. Die größere Hälfte der schwedischen Hohöfen ist mit Gasröstung versehen. Es ist sehr erwünscht, den Eintritt der Gase in den Röstofen gleich hoch oder sogar höher zu legen, als der Gasfang im Hohofen liegt. Der Höhenunterschied zwischen beiden beträgt selten mehr als 1 bis 2 Fuß dergestalt, daß ersterer höher liegt. Die horizontale Entfernung des Hoh- und Röstofens kann eine größere sein. Die Gasleitung zwischen Hoh- und Röstofen muß durch einen Schieber sofort zu unterbrechen sein, wenn die Spannung der Gase im Hohofen, vielleicht in Folge des geschwächten Gebläses, aufhört. Schließt man alsdann das Gasleitungsrohr nicht, so saugt der Hohofen durch dasselbe Luft aus dem Röstofen und die Kohlen fangen beim Gasfange an zu brennen, wodurch Störungen im Hohofengange eintreten können.

Der neue Gasröstofen zu Danemora in Schweden (Fig. 427, 428, 429) hat nach Tunner folgende Construction. Aus 20 Klafter Entfernung wird vom Hohofen durch 10-zöllige Röhren von Eisenblech das Gas in den Ansatz *a* des um den Ofen herumlaufenden Kranzrohres eingeleitet, welches bei *bb* mit den

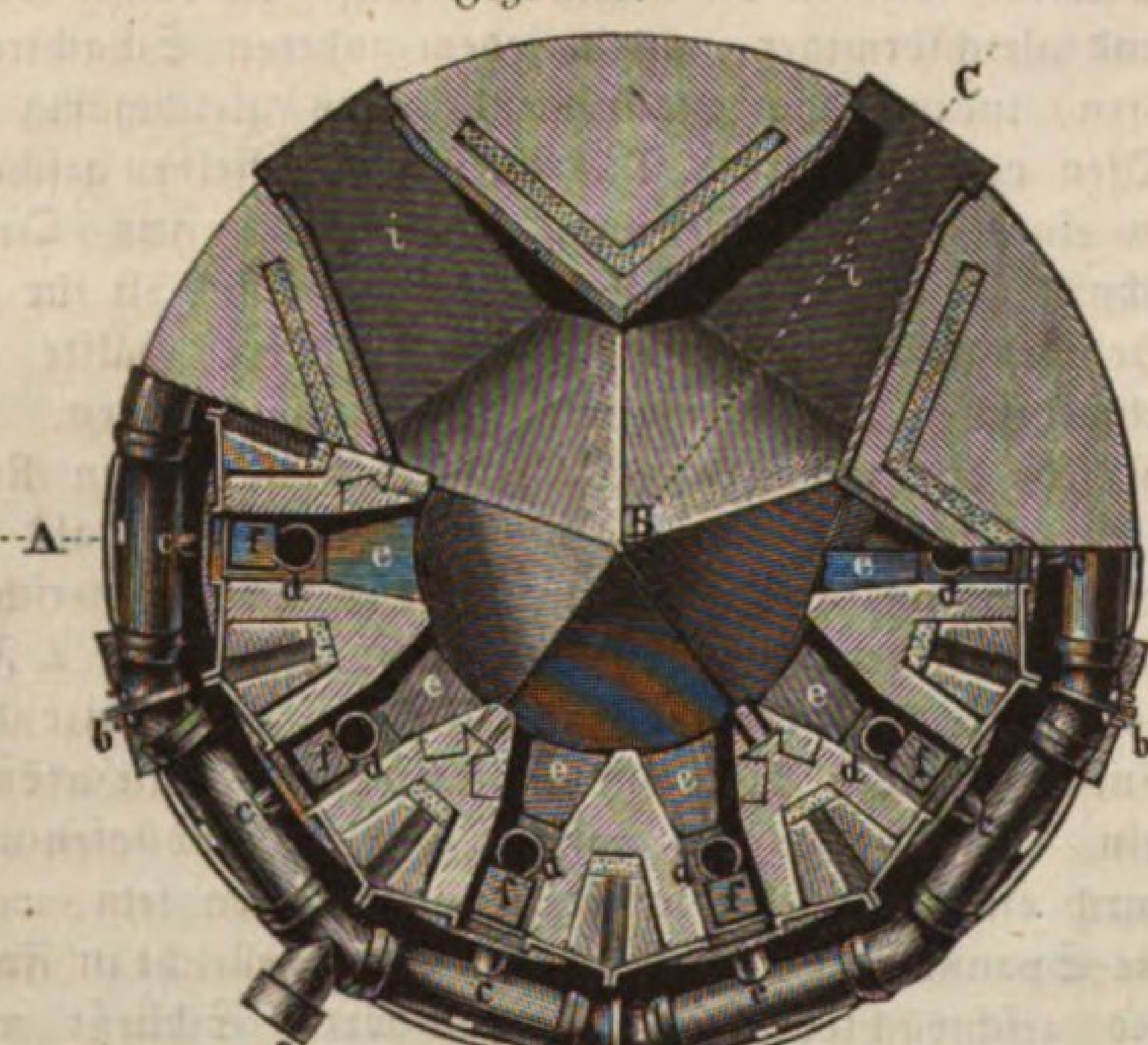
nöthigen verschließbaren Oeffnungen zum zeitweiligen Reinigen versehen ist. Das Kranzrohr ist mit 10 Ansatzröhren *cc* versehen, aus denen die Gase durch die

Fig. 427.



angepaßten, gußeisernen Laden *dd* und dann durch die ausgemauerten Canäle *e* an 10 einzelnen Stellen in den Röstofen treten, wobei die Regulirung des Gas-

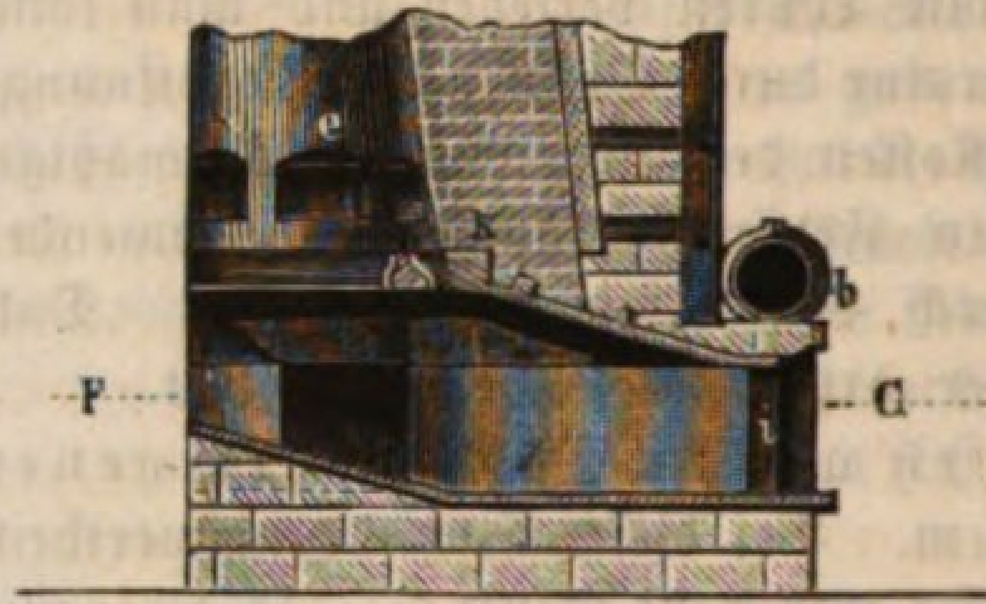
Fig. 428.



stromes durch die Schieber *f* geschehen kann, welche durch die äußeren Thüren *gg* zugänglich sind. Um die Temperatur im Innern bei diesen Thüren beobachten zu können, ohne sie selbst zu öffnen, sind sie je mit einem sogenannten Reiber versehen, der eine etwa $^3/_4$ Zoll weite Oeffnung bedeckt hält. Dasselbe gilt von den 10 oberen Oeffnungen *hh*, die gleich den unteren zur Nachsicht und etwaigen Nachhülfe mit Brechstangen vorhanden sind.

Die Abweichungen dieses aus dem Districte von Danemora genommenen Gasofens gegen die früher in Schweden gebräuchlichen Oefen bestehen in Folgendem:

Fig. 429.



a) Durch eine solidere Verankerung wird eine größere Dauerhaftigkeit und geringerer Gasverlust erreicht;

b) statt 3 Ausziehöffnungen sind deren 5, wie bei *ii* ersichtlich, angebracht;

c) diese Oeffnungen sind mit Thüren gut verschlossen, jede Thür ist wieder mit mehreren Reibern oder einem Register versehen, wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft genau regulirt werden kann. Bei zu viel Luft erfolgt die Verbrennung der Gase hauptsächlich an der Schachtmauer, weshalb man wohl auf einigen Hütten etwas Kohlenlösche in der Mitte aufgichtet, um auch dort die erforderliche Hitze zu haben;

d) eine wesentliche Aenderung ist, daß der Höhenunterschied zwischen den Eintrittsöffnungen *ee* der Gase und den darunter liegenden Trageisen *kk* bei diesem Ofen nur 10 Zoll, bei den früheren Oefen über 6 Fuß beträgt.

Dieser Höhenunterschied hat einen wesentlichen Einfluß auf die Röſthitze. Bei Erzen, welche viel Hitze erfordern, wie die Danemoraerze, muß der Höhenunterschied geringer sein, als da, wo man nur eine mäßige Rösttemperatur nöthig hat.

Der Ofen hat folgende Hauptdimensionen: Höhe vom Trageisen *k* bis zur Gicht 16 Fuß, vom Trageisen bis zur Sohle 2 Fuß 6 Zoll; Durchmesser im Niveau des Trageisens 6 Fuß 6 Zoll, an der Gicht 3 Fuß; Höhe der Ausziehöffnungen vorn 1 Fuß 8 Zoll, hinten 2 Fuß 6 Zoll, Breite derselben vorn 1 Fuß 11 Zoll, hinten 3 Fuß 9 Zoll. Durchmesser des Kranzrohres 11 Zoll, des Ansatzes *c* 5 Zoll, der Laden *d* 7 Zoll. Höhe der Oeffnungen *e* 10 Zoll, Weite vorn im Ofen 1 Fuß 5 Zoll, hinten 11 Zoll.

Dieser Ofen liefert in 24 Stunden 400 bis 500 Ctnr. geröstete Erze. Sollte dieses Quantum zur Speisung eines großen Hohofens nicht hinreichend sein, so können zwei Röstöfen von einem Hohofen aus gespeist werden. Wollte man statt dessen einen Ofen mit größeren Dimensionen anwenden, so würde man die Rösthitze nicht gehörig nach der Mitte bringen können.

Auf der Coltneßhütte in Schottland wird diese Röstmethode mit einiger Aenderung der Ofenconstruction angewandt. Auch gelangen die Steinkohlengichtgase nicht erst im Innern des Ofens zum Brennen, sondern werden außerhalb des Ofens in einem abgesonderten Raume entzündet und treten schon flammend durch Canäle in den Ofen. Man hat bei dieser Röstmethode gegen früher auf jeden Centner Roheisen an Selbstkosten $1^1/_2$ Sgr. gespart.

Bei den erwähnten großen schwedischen Röstöfen mit Zuführung der Gichtgase an der Peripherie zeigt sich meist der Uebelstand, daß die heißen Gase zum großen Theile an den Wänden in die Höhe ziehen und die mittleren Ofenpartien weniger durchstreichen, was eine ungleiche Röstung zur Folge hat. Man hat deshalb wohl, um diesem Uebelstand zu begegnen, das Gasrohr unten durch den Ofenschacht gelegt und die Gase dann in der Mitte durch mehrere Oeffnungen unter Zuführung von Verbrennungsluft austreten lassen (Hof in Baiern). Am einfachsten und wirksamsten geschieht die Verwendung der Gichtgase in Steyermark dadurch, daß man statt eines großen Ofens mehrere kleine anwendet und die Gase durch seitliche Spalten in jeden Ofen von zwei Seiten treten läßt, wie Fig. 430 und 431 zeigen. Die Gichtgase treten aus der Gasableitungsröhre *a* in ein 9 Zoll weites, den Röstöfen an der Rückmauer *r* entlang laufendes Rohr *b*. Die Oefen *c*, in einer Reihe neben einander liegend, sind 3 Fuß breit, 4 Fuß tief und über dem Roste *d* 4 Fuß hoch. Letzterer ruht auf 3 Rostbalken *e* und die Traillen lassen sich leicht herausziehen. Die 6 Zoll dicken Scheidewände *f* sind dachförmig zugeschärft und über sie hin führt eine Schienenbahn *i*. An der Vorderseite sind die Oefen durch Thüren geschlossen. Beim Vorziehen der Roststäbe fällt das Erz in den 2 Fuß weiten und 3 Fuß hohen Kühlraum *h*, von wo dasselbe durch die Ausziehöffnungen gleich in Hunde gelangt. Die Gichtgase treten aus *b* erst durch horizontale Canäle *k*, von da durch verticale *m* wieder in horizontale *n* und strömen aus diesen durch Schlitze *p* von zwei Seiten in die Oefen *c* aus, während die erforderliche Verbrennungsluft durch den Rost zutritt. *o* Eisenplatten über den Schlitzen.

Fig. 430.

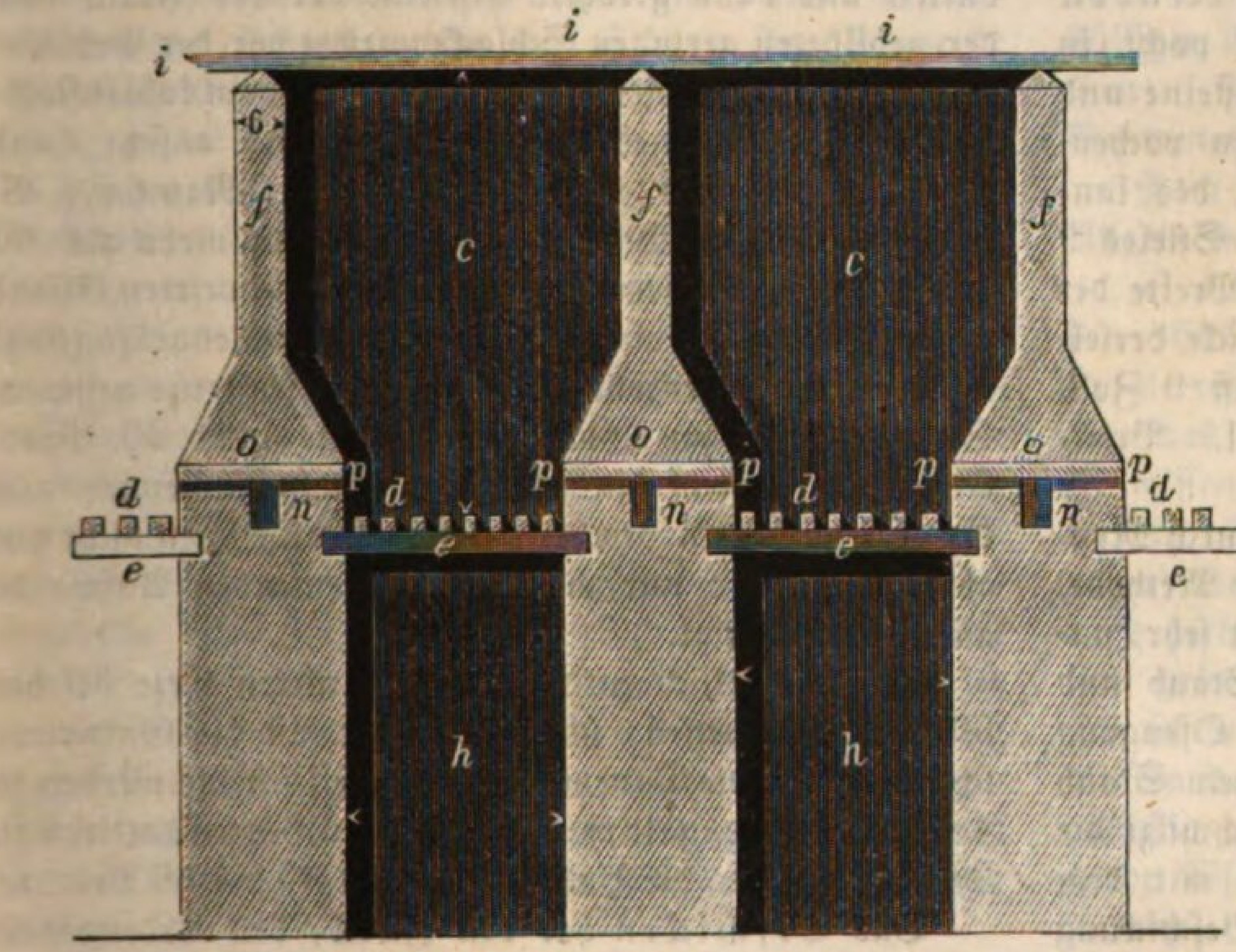
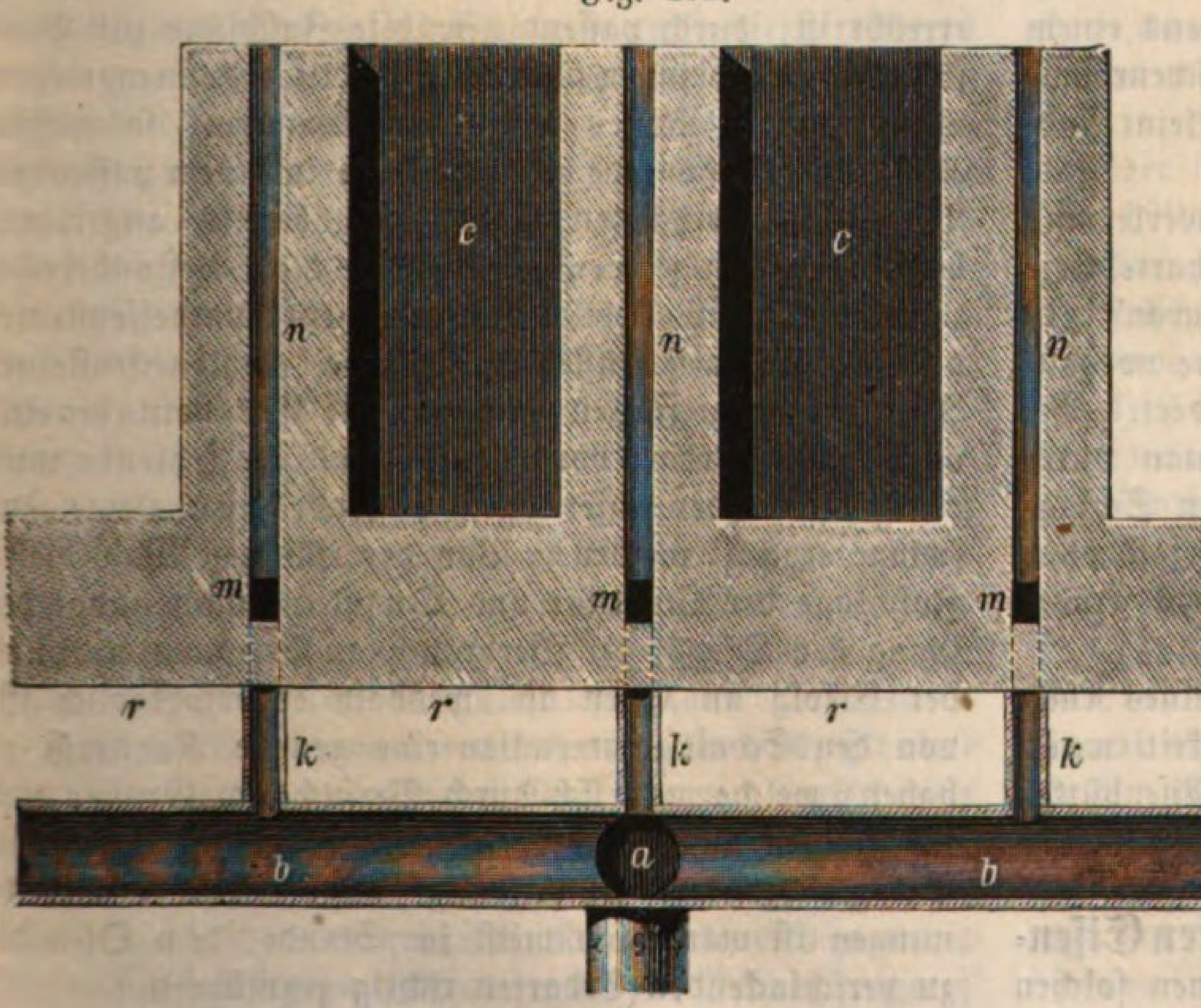


Fig. 431.



4) Das Rösten in Flammöfen ist wenig üblich wegen der höheren Arbeitslöhne und der geringeren Förderung und wohl nur bei Magneteisensteinen in Anwendung gebracht. Beim Rösten in gröberen Stücken sintern dieselben leicht an der Oberfläche und bleiben im Innern roh. Sie müssen deshalb unter Pochstempeln gehörig zerkleint werden und können dann in einem Heerdröstofen mit Flammenfeuerung erhitzt werden, die man entweder zum Heizen mit festem, flammegebendem oder mit gasförmigem Brennmaterial einrichtet. Man läßt das Erz durch einen Trichter im Gewölbe auf den Heerd, feuert mäßig und wendet das Erz öfters.

Zerkleinern der gerösteten Eisensteine. Damit die Reduction des Eisenoxyds im Eisensteine gehörig vor sich gehen kann, müssen die Stücke eine ihrer Reducirbarkeit, Strengflüssigkeit und der Ofenhöhe entsprechende Größe erhalten. Höhere, namentlich mit Kohks betriebene Oefen erfordern eine geringere Zerkleinerung, bis Hühnereiergröße und darüber, kleinere Oefen eine größere Zerkleinerung, bis etwa zur Hälfte einer Wallnuß. Zu große Stücke schmelzen oft früher, als sich das Eisenoxyd reducirt, und staubige Erze gehen zu schnell durch die Zwischenräume der Kohlen, kommen unvorbereitet in den Schmelzraum, verschlacken sich ebenfalls und es entsteht ein unvollständig gekohltes Eisen, welches geneigt ist, in größerer Menge Silicium, Schwefel und Phosphor aufzunehmen. Mulmige und lettige Erze sperren dem Wind den Durchgang, rollen leicht durch und ballen sich zu außen verglasenden Klumpen. Bei dicht liegendem, leicht zertrümmerbarem Brennmaterial können größere Erzstücke genommen werden, als bei festen lockerliegenden Kohlen.

Zweckmäßig giebt man den Erzstücken möglichst gleiche Größe.

Zur Zerkleinerung dienen:

1) Handfäustel, wobei man die Operation in der Gewalt hat, schädliche Stoffe abscheiden kann und weniger Staub erhält, als bei maschinellen Vorrichtungen. Man wendet dieses übrigens kostspielige, wenig fördernde Verfahren auf kleineren Werken an, wo es darauf ankommt, schädliche Beimengungen möglichst abzuscheiden. Dieser Handscheidung pflegt ein Rösten in Haufen voranzugehen, z. B. zu Gittelde am Harze, wo man schwerspäthige Spatheisensteine mit Handhämmern zerschlägt.

2) Pochhämmer, namentlich Schwanzhämmer, bei harten Erzen, sind sehr wirksam, geben weniger Staub als das Pochwerk und unterliegen selten Reparaturen. Man wirft das Pochgut durch einen Durchwurf und bringt das zu Grobe, nicht Durchfallende wieder unter den Hammer. Ein solcher ist z. B. angewandt zu Finspang in Norwegen und zu Neudeck in Böhmen mit eisernem Gerüst. Letzterer pocht in 24 Stunden mehr als 250 Cubikfuß Eisensteine und für 10 Cubikfuß bezahlt man 6 bis 8 Pf. zu pochen. Länge des hölzernen Stieles 11 Fuß 3 Zoll, des langen Hebelarmes 7 Fuß 6 Zoll, Dicke des Stieles 9 Zoll; Höhe des Hammers 2 Fuß 6 Zoll; Breite der Bahn 9 Zoll; Breite der Pochsohle 2 Fuß, Dicke derselben 1 Fuß. Höhe der Grundmauer 5 Fuß 9 Zoll. Durchmesser der Wasserradwelle 3 Fuß 6 Zoll. Breite der Grundplatten 4 Fuß 9 Zoll.

3) Pochwerke mit eisernen Stempeln, durch Menschenkraft oder Maschinerie zu bewegen. Diese Methode, auf den Harzer Hütten gebräuchlich, fördert sehr, namentlich bei harten Erzen, giebt aber viel Staub und beim Naßpochen so feuchten Staub, daß der Ofengang gestört werden kann. Man sümpft wohl den Staub und das Erzklein mit Kalkmilch ein und verschmilzt die daraus geformten Ziegel. Man darf jedoch mit dem Zusatze derselben nicht über $^1/_{12}$ der ganzen Beschickung steigen. Ein wirksames Mittel zur Beschränkung der Staubbildung besteht darin, daß man die Pochsohle aus einem eisernen Rost bestehen läßt, durch dessen Zwischenräume die Erzstücke fallen, wenn sie hinreichend zerkleint sind. (Oberharzer Eisenhütten.)

4) Walzwerke fördern mehr als Pochwerke und geben nicht so viel Staub, doch gehen zu harte Erze leicht unzerkleint zwischen den Walzen durch. Zu Ilsenburg am Harze sind zwei Walzenpaare vorhanden, von denen das eine dem anderen zufördert. Bei den strengflüssigen kieseligen Erzen erhält man durch einen unter den unteren Walzen angebrachten Schlagrätter ein sehr gleichmäßiges rösches Korn, fast ohne Staub; die leichtflüssigeren Erze werden etwas gröber gewalzt.

5) Brechmaschinen, welche, nach Art eines Kniehebels wirkend, bei großer Leistungsfähigkeit wenig Staub liefern und neuerdings mehrfach auf Eisenhütten eingeführt sind.

Gattiren und Beschicken der zerkleinten Eisensteine. Nur selten enthalten Eisensteine einen solchen Eisengehalt und die schlackengebenden Bestandtheile in solchen Verhältnissen, daß sie ohne Weiteres verschmolzen werden können. In einer solchen günstigen Lage befinden sich z. B. manche Hüttenwerke Schwedens und Norwegens, welche einen Magneteisenstein verschmelzen, der fertig gebildete, leichtschmelzige Silicate, wie Augit, Granat ꝛc. in hinreichender Menge enthält; ferner gehören hierher manche thonig-kalkige Brauneisensteine Steyermarks und Kärnthens. Meist bedürfen die Eisensteine aber zur vollständigen Abscheidung des darin enthaltenen Eisens und der möglichsten Ausnutzung des Brennmaterials einer Gattirung und Beschickung.

Mit dem Gattiren bezweckt man die Vermengung reicherer und ärmerer Eisensteine zu einem Durchschnittsgehalt, welcher sich, auf den einzelnen Werken verschieden, für das Ausbringen am günstigsten erwiesen hat. Zu reiche Eisensteine für sich verschmolzen, geben hinsichtlich des Metallausbringens und des Brennmaterialaufwandes ungenügende Resultate. Das im Ofenschacht reducirte und dann gekohlte Eisen ist vor der Form von der gebildeten geringen Schlackenmenge vor der Gebläseluft nicht gehörig geschützt, es bildet sich ein kohlenstoffärmeres, stahlartiges Eisen, welches sich ansetzt, und der Ofengang wird leicht unregelmäßig. Man hat z. B. in Schweden, zu Bisberg, Eisenstein mit mehr als 60 Proc. Eisen, welchem zum Schutz des reducirten Eisens gegen Oxydation eine gewisse Schlackenmenge zugesetzt werden muß; besser würde man ärmere Eisensteine nehmen. Sind die Erze zu arm (halten z. B. unter 20 Proc. Eisen), so entsteht eine zu große Schlackenmenge, aus der sich die darin vertheilten Roheisenkörnchen nicht gut abscheiden, oder nur mit einem bedeutenden Aufwande an Brennmaterial.

Durchschnittlich enthalten die gattirten Erze 30 bis 50 Proc. Roheisen; über 40 Proc. ist die Gattirung schon reich. Die Danemora-Magneteisensteine werden zu 48 bis 50 Proc. gattirt, die schlesischen Hütten gattiren zu 38 bis 40 Proc., die Harzer Hütten zu 30 bis 36 Proc. ꝛc.

Das Beschicken hat den Zweck, den Erdengehalt der Eisensteine, falls dies nicht schon durch die Gattirung erreicht ist, durch passend gewählte Zuschläge zur Verschlackung zu bringen oder auch schädliche Beimengungen abzuscheiden. Sollen die Erden schmelzen, so müssen Kieselsäure, Thonerde und Kalkerde in einem passenden Verhältniß vorhanden sein. Wie bereits angeführt, besitzen nur einige wenige Eisenerze diese Bestandtheile, z. B. der größte Theil der steyerischen Spatheisensteine, die Danemora-Eisensteine, manche Kohleneisensteine. In den meisten Fällen enthalten die Eisensteine die eine oder andere Erdart vorwaltend, und die fehlende muß durch taube oder besser durch passende eisenhaltige Zuschläge ergänzt werden. Von der richtigen Wahl dieser Zuschläge der Qualität und Quantität nach hängt der Gang des Ofens, der Verbrauch an Brennmaterial und der Erfolg an Eisen ab, weshalb es erforderlich ist, von den Schmelzmaterialien eine genaue Kenntniß zu haben, welche man sich durch Versuche im Großen und im Kleinen und durch die chemische Analyse verschafft. Bei gleichzeitiger Anwendung stöchiometrischer Berechnungen ist man dann meist im Stande, dem Ofen die zu verschlackenden Erdarten richtig zuzuführen.

Es ist zu unterscheiden:

1) Das Beschicken in Rücksicht auf die Schlackenbildung, wobei als Hauptgrundsatz gilt, daß die Erdarten in solchem Verhältniß in die Beschickung gebracht werden müssen, daß ihr Schmelzpunkt der Hohofentemperatur und dem Schmelzpunkt des Roheisens (1400 bis 1600° C.) angemessen ist. Dabei darf die Flüssigkeit der Schlacke nicht durch Bildung eines Eisenoxydulsilicates herbeigeführt werden. Die Schmelzung des gekohlten Eisens muß mit der Schlackenbildung möglichst zu gleicher Zeit vor sich gehen, und zwar bei weißem Roheisen früher als bei grauem. Schwerreducirbare Erze und die Darstellung eines grauen Roheisens erfordern eine strengflüssigere Schlacke, als leichtreducirbare Erze und die Erzeugung von weißem Eisen. Nach Scheerer beträgt das Temperaturmaximum eines Holzkohlenofens bei Anwendung von Luft von 0 Grad 2656° C., bei 100 Gr. 2758°, bei 200 Gr. 2860°, bei 300 Gr. 2962° und bei 400 Gr. 3064°. Erfahrungsmäßig liegen unter diesen Temperaturen die Schmelzpunkte der Silicate der Thonerde und Kalkerde von der Zusammensetzung $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,2\,SiO_3$ (57,5 Kieselerde, 26,5 Kalkerde und 16,0 Thonerde) und $3\,CaO\,.\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,SiO_3$ (40,5 Kieselerde, 37,2 Kalkerde und 22,3 Thonerde). Ersteres schmilzt nach Plattner bei 1950° C., letzteres bei 1918° C. Die Silicate der Kalk- und Thonerde können einen großen Ueberschuß von Kalkerde enthalten, ohne daß sie aufhören schmelzbar zu sein, aber sie werden um so strengflüssiger, je mehr Thonerde in die Mischung geht. Nach Bodemann entsteht eine gute Schlacke bei der niedrigsten Temperatur aus 56 Kieselerde, 30 Kalkerde und 14 Thonerde. Durch Manganoxydul werden die Schlacken leichtflüssiger, durch Magnesia strengflüssiger, sowie auch durch jedwede Veränderung dieses Verhältnisses. Die Thonerde kann als Base und Säure auftreten und deshalb als Ausgleichungsmittel für die nachtheiligen Extreme im Verkieselungszustande wirken.

Bei Anwendung von Holzkohlen wählt man gewöhnlich unter den obigen Silicaten ein kieselerdereicheres aus, am besten $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,SiO_3$, weil dieses das leichtschmelzigste ist und somit den geringsten Brennmaterialverbrauch herbeiführt. Dasselbe schmilzt etwa bei einer Temperatur, bei welcher halbirtes bis schwach graues Roheisen entsteht. Enthalten die Erze Schwefel, so muß die Schlacke durch Kalkzuschläge etwas basischer gemacht werden; die Beschickung wird dadurch strengflüssiger und das Roheisen grauer, aber schwefelfreier. Behuf Darstellung von Weißeisen bedarf es eines manganhaltigen Zuschlages, wenn das Erz nicht schon hinreichende Mengen davon enthält, welcher gleichzeitig auf die Entfernung eines etwaigen Schwefelgehalts hinwirkt. Zur Erzeugung von Spiegeleisen ist nach Hohenegger eine Singulosilicatschlacke herzustellen.

Bei mineralischem Brennmaterial (Kohks, Steinkohlen) macht man die Beschickung von vorn herein basischer, so daß Schlacken von der Zusammensetzung $3\,CaO\,.\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,SiO_3$ oder noch niedriger silicirte entstehen. Durch den größeren Kalkgehalt wird zwar die Strengflüssigkeit vermehrt, aber auch der Verunreinigung des Roheisens durch Schwefel aus dem Brennmaterial und durch Silicium entgegengewirkt. Letzteres würde sich bei der hohen Temperatur, welche Kohks im Vergleich zu Holzkohlen geben, in sehr reichlicher Menge reduciren, wenn man eine Bisilicatschlacke wie beim Holzkohlenofenbetrieb erzeugen wollte. Zudem ist die Asche der Kohks selbst ein Bisilicat und es ist der Kalkzuschlag um so mehr zu steigern, je größer der Schwefel- und Aschengehalt der Kohks oder der Schwefelgehalt der Erze ist. Zu großer Strengflüssigkeit durch den Kalkzuschlag wird durch manganhaltige Substanzen und Anwendung von heißem Wind entgegengewirkt.

Da Kohks zum Verbrennen eine höhere Windpressung bedürfen, als Holzkohlen, so muß bei ersteren das Verhältniß von Schlacke zu Roheisen größer sein als bei letzteren, damit das Roheisen im Heerd nicht von den Windstrahlen entkohlt wird. Je nach der Dichtigkeit der Kohks und der Strengflüssigkeit der Beschickung rechnet man auf 1 Th. Roheisen 1 bis 2 Th., selten mehr Schlacke, bei Holzkohlen nur 1 Th., bei leichtflüssiger Beschickung zuweilen nur bis 0,4 Th. (Kärnthen). Je größer die Schlackenmenge, um so mehr Brennmaterial ist zu ihrer Schmelzung erforderlich.

Nach diesen Grundsätzen müssen die Eisensteine im Allgemeinen in nachstehender Weise beschickt werden:

a) Kieselige Eisensteine sind gewöhnlich auf den Hüttenwerken vorwaltend, weil dieselben meist in älteren, kieselerdereichen Gebirgsarten vorkommen. Für das Verhalten solcher Eisensteine ist es wichtig, zu wissen, in welchem Zustande die Kieselerde sich befindet. Sie kann vorhanden sein

α) als Eisensilicat, mit Eisenoxydul oder Eisenoxyd verbunden. Solche Eisensteine geben dann leicht eine grün gefärbte Schlacke und weißes Eisen, weil sie sich schwer reduciren und nur mit einem bedeutenden Aufwande an Brennmaterial und mit bedeutendem Kalkzuschlag zu verschmelzen sind. Selten verhüttet man solche Eisensteine für sich, sondern schlägt sie nur insoweit zu, als sie auf den Ofengang nicht schädlich influiren. Zu den Eisensilicaten gehören auch die Schlacken vom Frischen, Puddeln und Schweißen, welche man der Hohofenbeschickung zuweilen bis zu 40 Proc. zusetzen kann; neuerdings verschmilzt man sie häufiger für sich nach der Lang-Frey'schen Methode (S. 129).

Auf einigen schwedischen Hütten verschmilzt man die Frischschlacken in Stücköfen auf ein nicht sehr gutes Frischroheisen.

β) Ist die Kieselerde als Quarz mit dem Eisenerz gemengt, wie z. B. im kieseligen Magnet- und Rotheisenstein, so wird dasselbe strengflüssig und am besten mit Thon und Kalk oder thonigem Kalk (Thonmergel) beschickt. In diesem Falle hat der Flußspath vor dem Kalkstein Vorzüge. Aus 52,57 Calcium und 47,43 Fluor bestehend, wirkt der Flußspath einmal auf die Leichtflüssigkeit, dann bindet sowohl sein Kalk-, als sein Fluorgehalt Kiesel, indem gasförmiges Fluorsilicium entweicht. Der Flußspath nimmt fast $^1/_3$ bis $^1/_2$ vom Kieselerdegehalt des Erzes auf, beschleunigt und erleichtert nicht nur die Schlackenbildung, sondern vermindert dieselbe auch, während sie Kalk ver-

mehrt. Mit Schwerspath und Gips schmilzt er leicht zusammen.

Der Zuschlagskalk, in reinem Zustande aus 56,3 Kalkerde und 43,7 Kohlensäure bestehend, wird am besten im gebrannten Zustande angewandt, weil seine Kohlensäure im Hohofen erst bei so hoher Temperatur entweicht, daß sie unter Bildung von Kohlenoxydgas einen Theil Kohle unnütz verbrennen kann. Bei sehr hohen Oefen wird der Kalk meist ungebrannt und ungepocht aufgegeben. Er hat am zweckmäßigsten die Größe der Erzstücke. Durch einen Mangangehalt wird er leichtflüssiger, durch einen Magnesiagehalt (Dolomit, Braunspath) strengschmelziger.

γ) Die Kieselerde ist von anderen Basen mehr oder weniger gesättigt. In solchem Falle schmelzen die Eisensteine entweder ohne alle Zuschläge, wenn sie neutrale Silicate enthalten (Granat, Feldspath, Amphibol, Pyroxen in den schwedischen Magneteisensteinen), oder bedürfen nur neutraler Zuschläge, (Eisenhohofenschlacken), wenn die Schlackenmenge überall nicht hinreicht bei einem bedeutenden Eisengehalte (S. 160), oder man giebt Zuschläge von Kalk, wenn die Silicate sauer sind und noch Basen aufzunehmen vermögen (z. B. Thon). Durch einen Zuschlag von mangan- oder magnesiahaltigen Substanzen kann man die Schmelzbarkeit reguliren. Als neutrale, die Schlackenmenge vermehrende Zuschläge empfehlen sich Granit $(CaO . MgO)_3\ SiO_3 + (Fe_2O_3 . Al_2O_3)\ SiO_3$ mit 10 bis 12 Proc. Eisen; Augit $(CaO . MgO . FeO)_3\ (SiO_3 . Al_2O_3)_2$ mit bis 12 Proc. Eisen; Hornblende $CaO\ (SiO_3 . Al_2O_3) + (MgO . FeO)_3\ (SiO_3 . Al_2O_3)_2$ mit bis 15 Proc. Eisen; Feldspath $KO . SiO_3 + Al_2O_3\ SiO_3$ u. a.

Die Festigkeit des Roheisens steigt in dem Verhältniß, als sich der Siliciumgehalt vermindert und der Kalkgehalt in der Schlacke steigt. Nach Janoyer erfolgte bei einer aus gleichen Theilen Kalkerde und Thonerde bestehenden Beschickung ein guter Schmelzgang und eine aus 48 Kieselerde, 16 Thonerde und 36 Kalkerde $= 7\ (3CaO . Al_2O_3) . 10\ SiO_3$ bestehende Schlacke und das Roheisen enthielt 3 Proc. Silicium und war spröde. Als man eine Schlacke von der Zusammensetzung $8\ (3CaO . Al_2O_3) . 10\ SiO_3$ erzeugte, erfolgte ein festeres Roheisen mit 1,8 Proc. Silicium. Die Formel, bei welcher Janoyer stehen blieb, um ein recht festes, hitziges und flüssiges Roheisen zu erzeugen, ist $6\ (3CaO . Al_2O_3) . 7\ SiO_3$ für die Schlacke, wobei man auf 100 Kilogr. graues Roheisen 135 bis 137 Kilogr. Kohks verbrauchte, bei $7\ (3CaO . Al_2O_3) . 10\ SiO_3$ 135 Kilogr. Kohks. Nähert sich die Schlacke bei mehr Kalkzuschlag der Zusammensetzung $20\ (3CaO . Al_2O_3) . 19\ SiO_3$, so steigt der Brennmaterialverbrauch um 6 Proc., bis 143 Kilogr.

b) Kalkige Eisensteine, welche mehr Kalk- und Talkerde enthalten, als Thonerde, sind in der Weise mit thonerdehaltigen Substanzen zu versehen, daß sich die Schlacke einem Bisilicat nähert; man schlägt entweder Thon oder ein sonstiges saures Silicat, wie Thonschiefer, zu. Die Thonarten, meist durch Verwitterung von Schiefergesteinen entstanden, enthalten bis zu 20, die feuerfesten bis zu 30 Proc. Thonerde. Der reine Thon vermag mit 3/4 seines Gewichts Kalk gute Schlacke zu geben. Thonschiefer und Grauwacke enthalten 44 bis 79 Proc. Kieselerde, 10 bis 36 Proc. Thonerde, 5 bis 16 Proc. Eisenoxydul, 2 bis 16 Proc. Kalkerde, 0,5 bis 3 Proc. Magnesia, 1 bis 7 Proc. Kali, 0,04 bis 2 Proc. Natron und 1 bis 7 Proc. Wasser. Reinen Quarz pflegt man nicht anzuwenden, weil derselbe erst bei höherer Temperatur Silicate bildet und leicht Eisen verschlackt. Bei nicht sehr kalkigen Erzen thut oft ein thoniger Mergel gute Dienste. Ein Zuschlag von 6 bis 8 Proc. Hohofenschlacke verhindert das Fressen der Schlacke am Gestell sehr und kann deshalb nützlich sein.

c) Thonige Erze erfordern Zuschläge von Kalk, so daß sich die Schlacke mehr einem Singulosilicat als einem Bisilicat nähert; enthalten sie neben Thon viel Kalk- und Thonerde, mehr einem Bisilicat. Sehr vortheilhaft wirken oft Zuschläge von Basalt.

d) Leichtflüssige Spatheisensteine, Sphärosiderite, Kohleneisensteine und Brauneisensteine schmelzen zuweilen von selbst, erfordern aber meist kalkige Zuschläge zur Erlangung einer eisenfreien Schlacke. Ein Gehalt an Spatheisenstein wirkt auf die Bildung von weißem Eisen hin; durch kalk-, thon- und magnesiahaltige Zuschläge (Dolomit) kann man daraus graues Eisen erzeugen.

Durch bedeutende Beimengungen von Quarzsand werden die Sphärosiderite, z. B. die in Trzinietz in Schlesien verschmolzenen Karpathensphärosiderite, sehr strengflüssig und geben dann bei Bildung von Trisilicatschlacken in Oefen mit engem, hohem Gestell und hohen und weiten Kohlensäcken ein weiches graues Eisen. Soll weißes Eisen daraus erblasen werden, so bedarf es der Zuschläge von Manganerzen.

Der westphälische Kohleneisenstein hat nach Peters auf allen Flötzen nahe dieselbe Zusammensetzung, durchschnittlich:

Kieselsäure und Thonerde	6,0	11,0
Basen	5,0	
Eisen	40,0	
Schwefel	0,4	
Phosphor	0,2	
Flüchtige Theile	48,4	
	100,0	

oder auf 100 Th. metallisches Eisen:

Kieselsäure und Thonerde	15,0	27,8
Kalkerde	7,6	
Magnesia	2,1	
Manganoxydul	3,1	
Schwefel	1,0	
Phosphor	0,5	

Daraus ergiebt sich das Verhalten des Eisensteins beim Schmelzen. Die große Menge flüchtiger Bestandtheile lockert ihn beim Rösten sehr auf, so daß die Reduction leicht geschehen kann; die Erdarten geben ohne Weiteres eine gute Schlacke, und zur Verschlackung der Kohksasche und der Schiefertheile bedarf es eines Zuschlages an Kalk. Außerdem schlägt man arme, für sich nicht schmelzwürdige thonige Erze zu, um eine hinreichende Menge Schlacken zu bilden. Während die Menge der schlackengebenden Bestandtheile nur 1/4 des

Eisengehalts beträgt, kommt bei anderen Erzen dieser Gehalt oft auf das 1- bis 2-fache der Eisenmenge. Der Gehalt an Schwefel und Phosphor ist nicht allzu bedeutend.

e) Titanhaltige Eisensteine, gewöhnlich sehr strengflüssig, erfordern Zuschläge von Kalk und Quarz; auch alkalische Zuschläge sind sehr wirksam.

2) Das Beschicken in Rücksicht auf die Qualität des Roheisens. Die Beschaffenheit des zu erblasenden Roheisens hängt hauptsächlich von der größeren oder geringeren Strengflüssigkeit der Erze und ihrer Beimengungen ab; die Kunst ist jedoch im Stande, modificirend einzuwirken. Je nach dem Zweck, zu welchem das Roheisen verwandt werden soll, muß man die Auswahl der Erze, des Brennmaterials ꝛc. treffen.

Zur Erzeugung eines weichen, zähen, grauen Roheisens, welches sowohl zur Gießerei, als zur Stabeisenbereitung tauglich ist, muß man Mangan, Phosphor und Schwefel enthaltende Erze vermeiden, desgleichen Eisenfrischschlacken und unter Umständen auch den leichtflüssigen Flußspath (Magneteisenstein, Eisenglanz, Rotheisenstein). Gutes Roheisen, welches ein hartes Stabeisen geben soll, erbläst man aus reinen mangan- und kieselhaltigen Eisensteinen, Roheisen zur Stabeisen- und Stahlfabrikation (Spiegeleisen) aus reinen manganhaltigen Spath- und Brauneisensteinen, wo dann der Mangangehalt des Spiegeleisens bei steigenden Kalkzuschlägen ohne gleichzeitige Erhöhung der Temperatur wächst; Roheisen für feine Gußwaaren, die keiner weiteren Bearbeitung bedürfen, aus phosphorhaltigen Eisenerzen; Roheisen zur Niederschlagsarbeit der Bleierze aus schlechteren Eisensteinen u. dgl. m.

In Schweden z. B. giebt der Magneteisenstein von Danemora ein ausgezeichnetes Cementstahleisen, wozu die gleichmäßige feinkörnige Textur und die geringe innige Mengung mit Mineralien beiträgt, welche leichtschmelzig sind. Phosphor ist nur im Minimum da, der geringe Schwefelkiesgehalt wird durch starke Röstung beseitigt und Kupfer, ein Hauptfeind des Stahles, ist in der Regel auch nicht vorhanden.

Man erbläst daselbst mit kalter Gebläseluft in niedriger Temperatur, wobei nur wenig Erdbasen reducirt werden, in der Regel ein stark halbirtes, oft strahliges und spiegeliges, seltener ein schwach halbirtes oder graues Roheisen.

Zur Kanonengießerei in Schweden dienen hauptsächlich Erze von Ferola, von grobkörniger krystallinischer Textur, vorwaltend krystallinischer Magneteisenstein mit groben Quarzkörnern nebst etwas Oligoklas, Amphibol und Schwefelkies. Die schwächer gerösteten Erze schmelzen schwerer und geben ein halbirtes, siliciumreiches Eisen, dessen Gehalt an letzterem aber durch das Mangan gemäßigt wird. Ein geringer Schwefelgehalt im Eisen scheint die Festigkeit der Kanonen zu erhöhen, während Phosphor schadet. Aus den schwedischen phosphorhaltigen See- und Wiesenerzen stellt man ein sehr dünnflüssiges, zum Potteriegnß ꝛc. geeignetes Roheisen dar, welches durch Umschmelzen mit Roheisen aus Magneteisenstein und Eisenglanz fester wird und zum Maschinenguß verwandt werden kann. Die sehr armen Erze vom Taberge in Smaland haben einen hohen Ruf, weil das daraus dargestellte Eisen sich durch große Weichheit und Dehnbarkeit auszeichnet und zur Drahtfabrikation geeignet ist.

Das Verfahren beim Gattiren und Beschicken besteht auf vielen deutschen Hütten darin, daß man entweder auf der Hüttensohle oder auf dem neben der Hohofengicht gelegenen Boden (Möllerboden) dünne Lagen von den einzelnen Erzsorten über einander ausbreitet und die Zuschläge mit stratificirt oder sie oben auf den Haufen (Schicht, Möller) bringt. Beim Wegfüllen der Beschickung macht man senkrechte Durchstiche, so daß man alle Schichten gleichmäßig trifft. Pulverförmige trockne Eisensteine, welche durch das Brennmaterial hindurchrieseln würden, befeuchtet man im Möller. Man pflegt vor dem Eintragen in den Ofen das Naß- und Trockengewicht eines Cubikfußes Beschickung zu bestimmen, sowie sich von ihrer richtigen Beschaffenheit hinsichtlich des Eisengehalts und der Schmelzbarkeit durch die Möllerprobe zu überzeugen, welche, aber ohne alle Flußmittel, wie eine Eisensteinsprobe (S. 134) angestellt wird. In Schweden, Frankreich, England und auch auf manchen deutschen Hütten werden die verschiedenen Erzsorten und der Zuschlag über einander und jedes für sich ohne vorherige Vermengung in den Ofen gebracht.

Wo es irgend möglich ist, legt man den Beschickungsboden ins Niveau der Ofenmündung; gestattet dies das Terrain nicht und muß er tiefer gelegt werden, so bedient man sich zum Auffahren der Beschickung und des Brennmaterials in verticaler Richtung oder auf geneigten Ebenen der Gichtaufzüge, maschineller Vorrichtungen, welche durch Menschen, Wasser-, Dampfkraft oder Gebläseluft (pneumatische Gichtaufzüge) bewegt werden. Die in Belgien viel angewandten und in die Rheinprovinz übergegangenen Paternosterwerke — Ketten ohne Ende, welche die vollen Beschickungswagen mit in die Höhe und die leeren Wagen mit hinabnehmen — haben in England keine allgemeine Aufnahme gefunden, weil sie zu vieler Menschenhände bedürfen, um bedient zu werden. Zu Low Moor befinden sich selbstaufgebende Gichtaufzüge.

Sehr einfach und häufig in Anwendung sind die Gichtaufzüge mit hydraulischem Gegengewicht. Zwei blecherne Kästen hängen an einer Kette, die sich über eine Rolle bewegt, in Leitungen. Während der unten aufstehende Kasten mit Beschickung ꝛc. versehen wird, füllt man den oberen voll Wasser, bis er etwas schwerer als die zu hebende Last geworden ist. Der Kasten mit Wasser geht dann nieder und zieht den anderen mit Beschickung versehenen in die Höhe. Aus ersterem fließt durch ein sich öffnendes Ventil im Boden das Wasser aus, wonach die Füllung und Anholung des Kastens wie vorhin geschieht.

Brennmaterialien. Verschiedene Arten der Brennstoffe. — Von den Brennmaterialien kommen beim Eisenhohofenbetrieb hauptsächlich Steinkohle, Anthracit, Kohks und Holzkohle in Betracht. Auch werden Holz im rohen, gedörrten und theilweise

verkohlten, sowie Torf im rohen, gedörrten und ganz verkohlten Zustande zuweilen angewandt, dagegen ist Braunkohle zeither nur versuchsweise benutzt worden, weil sie die unangenehme Eigenschaft hat, bei geringem Drucke zu zerfallen.

Neuerdings ist vorgeschlagen, die Braunkohlen in der Weise zu verwenden, daß man die Eisenerze gemengt mit Kohle durch Gase reducirt und kohlt, welche durch Destillation oder in Generatoren aus Braunkohlen gewonnen sind, dann die Masse in einem Schachtofen nach dem Siemens'schen Princip mittelst erhitzter und durch heiße Luft verbrannter Gase zusammenschmilzt.

Von den Eigenschaften, dem Wärmeeffect, der Zubereitung 2c. dieser Brennstoffe wird im Art. Heizstoffe ausführlich die Rede sein.

Die Wirkung des Brennmaterials im Eisenhohofen ist eine dreifache: die Reduction des Eisenoxyds, die Kohlung des reducirten Eisens und die Erzeugung einer Temperatur, bei welcher sowohl das Roheisen, als die schlackengebenden Bestandtheile schmelzen. Früher wurden nur verkohlte Brennstoffe angewandt, es geben jedoch unter Umständen rohe Brennmaterialien einen ebenso großen oder noch höheren Effect, indem dabei die brennbaren Stoffe, welche bei der Verkohlung verloren gehen, zum Theil als Reductionsmittel im Eisenhohofen nutzbar gemacht werden, hauptsächlich aber bei der ganz allmäligen Verkohlung in demselben die höchste Kohlenstoffmenge ausgebracht wird. Die Anwendung roher Brennmaterialien erfordert, damit deren Verkohlung nicht zu rapide vor sich geht, einen langsameren Ofenbetrieb, in Folge dessen die Production sinken würde, wenn man nicht die Dimensionen der Oefen vergrößerte. Im Vergleich mit verkohltem Brennmaterial kann der Ofengang bei unverkohltem leichter in Unordnung gerathen und erfordert deshalb mehr Aufmerksamkeit, namentlich bei Anwendung von Holz und rohem Torf. Truran's Ofenconstruction mit erweiterter Gicht soll die Anwendung roher Brennmaterialien begünstigen.

Die relative Menge Brennmaterial, welche zur Darstellung einer gewissen Roheisenquantität erforderlich ist, variirt außer nach der Beschaffenheit des Brennmaterials selbst (roh, verkohlt, Grad der Verkohlung, Aschenmenge, hygroskopische Feuchtigkeit, Wägen oder Messen des Brennmaterials 2c.) noch nach der Beschaffenheit des Erzes (Reducirbarkeit, Reichhaltigkeit, Größe des Korns, Größe der Zuschläge 2c.), nach der Menge, Pressung, Feuchtigkeit und Temperatur des Windes, nach der Ofenconstruction, nach der Art des zu erzeugenden Roheisens u. dgl. m.

Holzkohlen. Die Holzkohlen haben vor den Kohks und den mineralischen Brennstoffen den Vorzug der Gleichartigkeit und eines geringeren Gehalts an Asche (durchschnittlich 3 Proc.), welche von schädlichen Beimengungen fast ganz frei ist. Man pflegt deshalb bei Holzkohlenöfen bei geringerer Production mehr auf die Erzeugung eines guten, besonders zum Frischen geeigneten Roheisens zu sehen, während bei Kohks wegen ihres größeren Aschengehalts mit schädlichen Beimengungen häufig nur ein Eisen von minderer Qualität zu erzeugen ist, welchen Uebelstand man gewöhnlich durch Vermehrung der Production bei Anwendung größerer, mit heißer Gebläseluft gespeister Oefen auszugleichen sucht.

Je strengflüssiger der Eisenstein, desto mehr Brennmaterial ist erforderlich; mit wachsendem Eisengehalt nimmt der Verbrauch daran gewöhnlich ab. Eine Ausnahme kann stattfinden, wenn aus sehr reichen Oxydulen oder Oxyduloxyden, die sich vorzugsweise zur Darstellung von weißem Roheisen eignen, graues erblasen werden soll. Unter übrigens gleichen Umständen ist der relative Brennmaterialconsum in niedrigen Oefen bedeutender als in hohen, welche die zweckmäßige Grenze nicht überschreiten.

Nach Karsten erfordert 1 Th. Roheisen zu seiner Erzeugung 1,6 bis 3 Th. leichte Nadelholzkohlen und $^2/_3$ bis 1,2 Th. harte Holzkohlen bei Verschmelzung reicher, leichtflüssiger und locker liegender Erze; bei Spiegeleisen 0,6 bis 1,2; bei grauem Eisen 0,91 bis 2,21, durchschnittlich 1,5. Auf den Oberharzer Eisenhütten hat man die Erfahrung gemacht, daß bei gleichem Eisengehalt der Beschickung und sonst gleichen Verhältnissen zur Roheisenerzeugung mindestens ebensoviel Gewichtstheile harte Kohlen als leichte Nadelholzkohlen verbraucht werden. Wegen des größeren Aschengehalts der ersteren werden in der Regel dem Gewichte nach von dieser Kohlensorte, im Vergleich zu Fichtenkohlen, mehr zu gleicher Roheisenqualität erfordert. Auf preußischen Eisenwerken verbrauchte man im Jahre 1854 am wenigsten Holzkohlen im Siegenschen, nämlich 0,88; am meisten in Schlesien bei strengflüssigen Erzen = 2,00. Nach Lindauer gehen auf 1 Roheisen bei erhitztem Wind von 250 bis 300° 1,3 und bei kaltem Wind 1,6 Holzkohlen.

In Schweden braucht man bei Darstellung von Gußroheisen und kaltem Wind auf 100 Pfd. Roheisen 170 bis 180 Pfd. und bei Frischroheisen 140 bis 150 Pfd. Kohle. Bei Magneteisensteinen und Eisenglanz schwankt in Schweden der Kohlenverbrauch zwischen 12 und 16 Cubikfuß pro Centner Roheisen. Der größte Kohlenverbrauch kommt in Finspang beim Erblasen des Kanonenroheisens mit 20 bis 22 Cubikfuß vor, der geringste von $10^1/_3$ Cubikfuß bei einem Hohofen zu Langshyttan, welcher eine 58-procentige Beschickung verarbeitet. Die Danemoraeisensteine mit 50 Proc. Roheisengehalt und darüber erfordern 14 bis 15 Cubikfuß und die armen Erze vom Taberge mit 25 bis 26 Proc. Roheisen 40 Cubikfuß Kohlen pro Centner.

Die Ausnutzung der aus den Holzkohlen erzeugten Wärme geschieht im Eisenhohofen nur unvollständig. Nach Bunsen gehen von der entwickelten Wärme an 50 Proc. beim Hohofenproceß durch Kohlenoxydgasbildung verloren, dazu kommt noch das zur Erhitzung der Gase nöthige Brennmaterial mit etwa 25 Proc. in Rücksicht, so daß der ganze Verlust an 75 Proc. beträgt. Durch Verwendung der Gichtgase zur Erwärmung der Gebläseluft, zum Erzrösten 2c., durch zweckmäßige Ofenconstruction 2c. muß man die Wärme möglichst auszunutzen suchen.

Die wöchentliche Production der Holzkohlenöfen beträgt gewöhnlich 400 bis 900 Ctnr., geht jedoch zuweilen auf 300 Ctnr. herab, steigt aber auf schwedischen Hütten bis zu 1000 bis 1500, auf russischen bis

zu 2000 und auf steyerschen selbst bis zu 3000 bis 3500 Ctnr., je nach der Leichtschmelzigkeit und Reichhaltigkeit der Erze und der Größe der Oefen.

Kohks. Ueber die Anwendbarkeit der Kohks entscheidet hauptsächlich deren Aschengehalt in qualitativer und quantitativer Hinsicht und ihr Aggregatzustand. Steinkohlen mit 5 Proc. Asche geben einen für Eisenhohöfen noch brauchbaren Kohks, insofern derselbe einen hinreichenden Zusammenhang hat, gesintert oder, weniger gut, aufgebläht ist. Die Asche des Kohks besteht meist aus Silicaten. Gewöhnlich enthalten die Steinkohlen Schwefelkies. Durch Aufbereitung und beim Verkohken derselben mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von Wasserdampf (S. 154) wird ein Theil des Schwefels abgeschieden, der zurückbleibende Theil kann aber immer noch, sowie ein Gipsgehalt, beim Hohofenproceß auf das Schmelzproduct schädlich influiren, obgleich man Kalk zuschlägt. Ein noch so großer Kalküberschuß vermag kaum mehr die einmal ans Eisen getretenen nachtheiligen Beimengungen zu beseitigen, weil das schwerere Eisen schnell in der Schlacke niedertropft, und es kann derselbe hauptsächlich nur dazu dienen, die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens von Aschen- und Schwefeltheilen mit den Kalkstücken günstiger zu gestalten.

Das beste Mittel, den Schwefel in den Kohks unwirksam zu machen, besteht nach Bleibtreu darin, daß man die Kohlen als Grußkohlen mit zerkleintem rohen oder gebrannten Kalk vermengt, verkohkt und die Kalkkohks verwendet. Für jedes Proc. der in den Steinkohlen enthaltenen Aschentheile ist ein gleiches Gewicht und für jedes Proc. Schwefel das Dreifache an Kalkstein als Minimum zu rechnen, oder auf 9 Steinkohle 1 gemahlener Kalkstein. Bei dieser innigeren Berührung von Kohks und Kalk geht der Schwefelgehalt früher an letzteren, als er sich mit dem Roheisen verbinden kann. Kerpely entfernt Schwefel und Phosphor durch Kochsalz, durch die Form eingebracht.

Selbst bei schwefelfreien Kohks fällt das damit erblasene Roheisen in Folge der erzeugten höheren Temperatur und weil die kieselerdereiche Asche erst vor der Form, also im heißesten Ofentheile frei wird, wo der zugeschlagene Kalk längst schon gebunden ist, reicher an Silicium aus, als das Holzkohleneisen; es eignet sich meist nur nach vorherigem Umschmelzen zur Gießerei und nach dem Feinen theilweise zum Frischen. Den höchsten Siliciumgehalt pflegt das mit heißer Luft aus nicht sehr basischer Beschickung erblasene Kohksroheisen zu haben. Daß Kohks beim Verbrennen eine höhere Temperatur geben als Holzkohlen, liegt in deren größerer Dichtigkeit. Dasjenige Brennmaterial erzeugt die intensivste Hitze, bei welchem die beim vollständigen Verbrennen gebildete Kohlensäure in Berührung mit einem Theil glühender Kohle am wenigsten in Kohlenoxydgas verwandelt wird. Je dichter ein Brennmaterial, um so weniger Oberfläche bietet dasselbe der Kohlensäure zur Reduction in Kohlenoxydgas dar, daher geben die dichten Kohks unter gleichen Umständen eine höhere Temperatur, als die poröseren Holzkohlen. Kohlenstoff entwickelt nach Scheerer's Berechnung eine Temperatur von 24,58° C., wenn er in der Luft zu Kohlensäure, und nur 13,10° C., wenn er zu Kohlenoxydgas verbrannt wird. Wird Kohlensäure durch Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas reducirt, so bindet letzteres Wärme und die ursprüngliche Temperatur sinkt.

Nach Walter beträgt bei 180 Cubikfuß Luft pro Minute die Menge der in 1 Stunde und auf das Quadratmeter des größten Hohofenquerschnitts (im Kohlensack) verbrauchten Kohks 49 Kilogr., also pro Minute 0,82 Kilogr., was auf 1 Kilogr. Kohks 216 bis 220 Cubikfuß kalter Luft ausmacht. Zur Darstellung von 1 Ctnr. Roheisen gehen nach Walter bei leichtflüssigen Erzen 1,8 bis 2,1, bei Erzen von mittlerer Schmelzbarkeit 2,1 bis 2,6 und bei strengflüssigen Erzen 2,6 bis 3,0 Ctnr. Kohks; nach Lindauer bei kalter Luft durchschnittlich 2,8, bei heißer Luft von 250 bis 300° 2,1 Kohks; bei weißem Eisen 1,50 bis 1,73, bei grauem 1,75 bis 2,96.

Je gutartiger die Eisensteine, je reicher die Beschickung und je aschenärmer die Kohks, desto günstiger stellt sich der Brennmaterialverbrauch. Während man auf belgischen Hütten beim Verschmelzen eines festen Eisensteins auf 1 Th. Roheisen 1,7 bis 2,20 Th. Kohks verbraucht, sind auf Königshütte in Oberschlesien, wo ein mulmiger Brauneisenstein mit geringerem Gehalt und aschenreicheren dichten Kohks verhüttet wird, 2,45 bis 2,84 Th. erforderlich.

Im Vergleich zu den älteren oberschlesischen Oefen von 40 Fuß Höhe und 11 Fuß Kohlensackweite hat man in den neueren Oefen von 50 Fuß Höhe und 15 Fuß Kohlensackweite auf 1 Ctnr. Roheisen 0,78 bis 1,77 Cubikfuß Kohks weniger verbraucht bei einer Mehrproduction von 93,6 bis 271 Ctnr. pro Woche. Man braucht bei den neuen Oefen auf 1 Ctnr. Roheisen 10 Cubikfuß Kohks, 411 Pfd. Eisenstein und 136,7 Pfd. Kalkstein bei 30 Proc. Eisengehalt der Beschickung. Zur Sayner Hütte gehen auf 100 Pfd. Roheisen 2,31 Cubikfuß Eisenstein, 0,70 Cubikfuß Kalkstein und 164,61 Pfd. Kohks bei einer Wochenproduction von 858 Ctnr.; zur Friedrich-Wilhelms-Hütte bei Mühlheim a. d. Ruhr auf 100 Pfd. Eisen 167 Pfd. Kohks, 99 Pfd. Kalkstein und 276,8 Pfd. Erz mit 36½ Proc. Eisen. Die der Gesellschaft Phönix in Westphalen gehörigen Hütten verbrauchten auf 100 Pfd. Roheisen 155 Pfd. Kohks bei einem Ausbringen von 36,8 Proc. Eisen und 2634 Ctnr. Wochenproduction per Ofen; zu Haßlinghausen 190 bis 230 Pfd. Kohks, zur Henrichshütte 110 bis 175 Pfd.

Aus Vorstehendem geht hervor, daß man zur Darstellung einer gewissen Menge Roheisen aus denselben Erzen bis zur Hälfte mehr Kohks als Holzkohlen verbraucht, was wohl in Folgendem seinen Grund hat. Das vor die Form gelangende gekohlte Eisen kann durch die eintretende Gebläseluft theilweise wieder entkohlt und oxydirt werden, und zwar um so mehr, je größer das Verhältniß der Eisenmenge zur Kohlenmenge ist. Je leichter nun ein Brennmaterial den Sauerstoff aufnimmt, desto mehr ist das Eisen vor der Oxydation geschützt. Da nun die lockere Holzkohle sich weit leichter mit dem Sauerstoff verbindet, als die dichten Kohks, so muß man, um den Einfluß des Sauerstoffs auf das Eisen zu vermindern, die Kohksmenge im Verhältniß

zum Erze vermehren. Außerdem bedarf es zur Reduction der Eisenerze einer gewissen Menge Kohlenoxydgas, zu deren Erzeugung bei der dichten Beschaffenheit der Kohks eine größere Menge davon vorhanden sein muß als von Holzkohlen.

Die Kohks bleiben wegen ihrer Schwerverbrennlichkeit länger im Ofen stehen als Holzkohlen, kommen deshalb besser vorgewärmt zur Verbrennung, wodurch sich ihr Effect steigert. Der Aufenthalt einer Gicht (Gichtenzeit, Gichtenwechsel) im Hohofen beträgt für Holzkohlen etwa 16, für Kohks 40 und für Steinkohlen 48 Stunden. Es geht demnach das Schmelzen mit Holzkohlen rascher, als mit Kohks und Steinkohlen, in Folge dessen bei gleich großen Oefen die Production sinken würde. Durch Vergrößerung der Ofendimensionen wird die Production bei letzteren vergrößert.

Die Wochenproduction der Kohksöfen beträgt gewöhnlich 2000 bis 3000 Ctnr., kann aber bei reineren Erzen und schwer zerstörbaren, aschenreichen Kohks (Oberschlesien) wohl bis auf 900 Ctnr. sinken, während auf englischen und schottischen Werken, die neben Kohks zuweilen Steinkohlen verwenden, Productionen von 5000 bis 8000 Ctnr. vorkommen. Es producirten z. B. täglich die Concordiahütte am Rhein 200 Ctnr., der Rachetteofen zu Mühlheim 300 bis 350 Ctnr., Neuschottland 377 Ctnr., Ilsede 390 Ctnr., Mühlhofen 450 Ctnr. und Steele 700 bis 870 Ctnr. Roheisen.

Im Vergleich zum Holzkohlenofenbetrieb kommen beim Kohksofenbetrieb hauptsächlich folgende Abweichungen vor: Anwendung weniger vorbereiteter Erze und Zuschläge, kalkreichere Beschickung (S. 110), höhere Windpressung, stärkere Winderhitzung, größerer Brennmaterialverbrauch, langsamerer Gichtenwechsel, höhere Production in Folge größerer Oefen, jedesmaliges Abstechen des Roheisens (nicht Ausschöpfen) und Abfließen der dünnflüssigen, leichter erstarrenden Schlacken, höhere und weitere Oefen mit mehr Formen, steilere Rastwinkel, höheres Gestell, höhere Formlage, höherer Wallstein u. a.

Steinkohlen. Die Anwendung der Steinkohlen statt der Kohks oder in Gemeinschaft mit denselben gestattet besonders da ökonomische Vortheile, wo deren magere Beschaffenheit die Anwendung von Stückkohlen zur Verkohkung erheischt, weil man alsdann die Kosten der Verkohkung und Verlust an brennbaren Bestandtheilen dabei spart, auch beim directen Transport der Kohlen zur Ofengicht ohne weiteres Umladen ein Kleinkohlenfall nicht entsteht. Diese Vortheile können aber durch gewisse Betriebsschwierigkeiten beim Hohofen vernichtet werden, welche hauptsächlich dadurch entstehen, daß die Verkohkung der Steinkohlen erst in tieferen Ofengegenden vollendet, dabei durch Entstehung der flüchtigen Producte eine große Menge Wärme gebunden und die Größe des Reductions- und Kohlenraumes beeinträchtigt wird, so daß leicht eine eisenhaltige Schlacke und schlechtes, kohlenstoffarmes Roheisen erfolgt. Es gelingt deshalb der Hohofenbetrieb mit Steinkohlen nur, wenn letztere mager, also gasarm, die Erze leicht reducirbar und reich sind, weil sich dann weniger wärmeabsorbirende Schlacke bildet, heiße Gebläseluft angewandt wird und der Ofen eine passende Construction erhält, namentlich größeren Querschnitt und größere Höhe im Schachte zur vollständigeren Reduction, eine nahe cylindrische innere Gestalt zur gleichmäßigen Bewegung des Gasstromes und ein weites Gestell mit mehreren Formen. Da der beim Verkohken der Steinkohle unter dem starken Druck der aufliegenden Beschickungssäule gebildete sehr dichte Kohks langsamer verbrennt, als auf gewöhnliche Weise erhaltener, so würde die Production sinken, wenn man den Ofenquerschnitt nicht entsprechend erweiterte. In England und Wales sind beim Verschmelzen der reichen, leicht reducirbaren Kohleneisensteine in weiten hohen, mehrförmigen Oefen bei sehr stark erhitztem Winde mit mageren Steinkohlen obige Bedingungen erfüllt; an anderen Orten, wo dieselben wegen der natürlichen Beschaffenheit der Erze und Kohlen nicht zu realisiren waren, sind desfallsige Schmelzversuche schlecht ausgefallen (Oberschlesien); es zeigten sich dabei: Abkühlung des Ofens, unvollständige Erzreduction, die Entstehung eines kohlenstoffarmen, siliciumreichen Roheisens, Verringerung der Production und Erhöhung des Brennmaterialaufwandes. Man braucht auf 1 Th. Roheisen gewöhnlich 2 bis 3 Th., zuweilen 4 bis 5 Th. Steinkohlen.

Die älteste Steinkohle, der Anthracit, findet häufig Anwendung in Nordamerika, Schottland und England, nachdem man gelernt hat, denselben bei seiner großen Dichtigkeit durch stark gepreßten, erhitzten und im Ofen gehörig vertheilten Wind zu verbrennen. Bei plötzlicher Erhitzung zerspringt er und zerfällt zu Pulver. Wegen größerer Reinheit liefert er ein besseres Roheisen als Steinkohlen und Kohks. Auf 1 Th. Roheisen gehen 2 bis 2½ Th. Anthracit.

Zur Erzeugung von 1 Tonne Anthracitroheisen verbrauchte ein neunförmiger Ofen bei 50 Tonnen Wochenproduction: 35,50 Ctnr. Anthracit, 44,65 Ctnr. Erz, 15,40 Ctnr. Kalkstein, 29,70 Ctnr. Kohlen zum Gebläse und 11,20 Ctnr. Kohlen zur Winderhitzung.

Der auf den Kohlungsproceß günstig wirkende Kaligehalt mancher Steinkohlen ist in einer Beimengung von Schieferthon zu suchen.

Torf. Man verwendet zuweilen gedörrten oder verkohlten Torf als Zusatz zu Holzkohlen beim Hohofenbetrieb, wenn derselbe älter ist und nicht zu viel und zu phosphorhaltige Asche hinterläßt. Der jüngere, lufttrockne Torf schwindet zu stark und giebt zu Unregelmäßigkeiten im Ofengang Veranlassung. Zu Pillersee in Tyrol hat man 1 Cubikfuß Holzkohle durch 2 Cubikfuß lufttrocknen Torf und zu Tangerhütte ⅓ der Kohlengicht mit Vortheil durch gedörrten Torf ersetzt. 100 Pfd. Holzkohlen sind = 130 Pfd. gedörrtem Torf zu rechnen. Solche Beispiele stehen jedoch vereinzelt da und nur die besseren Torfsorten lassen sich auf diese Weise verwenden. Sind gleich Hunderte von Methoden vorgeschlagen, auch aus schlechteren Torfsorten ein dichteres, wasserfreieres Brennmaterial durch Pressen, Stampfen, Trocknen, Dörren ꝛc. herzustellen, so gelang dies entweder nicht oder es standen doch die Productionskosten mit dem Verkaufswerthe nicht im richtigen Verhältniß. Erst in neuerer Zeit hat man aus dem Torfe durch Zerkleinen, Schlämmen und Trocknen des

Schlammes ein wohlfeiles und sehr brauchbares Brennmaterial dargestellt, welches im gedörrten Zustande an die Stelle der Steinkohlen treten und verkohlt die Holzkohlen mit Vortheil ersetzen kann.

Zu Montauger in Frankreich und zu St. Jean in der Schweiz haben die Productionskosten nicht über 5 Sgr. pro Centner betragen. Nimmt man dieselben zu 10 Sgr. an und rechnet 100 Pfd. Holzkohlen im Brennwerth = 150 Pfd. rohem Schlämmtorf, so würde das Aequivalent an letzterem für 100 Pfd. Holzkohlen doch nur 15 Sgr. kosten, also 75 Proc. weniger betragen, als der Preis der Holzkohlen (60 Sgr. pro 100 Pfd.).

Holz. Das durch seine gleichmäßige Zusammensetzung und durch seinen geringen Aschengehalt sich auszeichnende Holz gewährt als Zusatz zu Kohlen eine Ersparung an letzteren und zwar mehr, wenn es im stark gedörrten oder halbverkohlten, als im lufttrocknen Zustande verwandt wird. Der hygroskopische Wassergehalt des Holzes macht die daraus entwickelten Wärmemengen ungleich. Man scheint mit dem Holzzusatz über eine gewisse Grenze nicht gehen zu dürfen, weil sonst der Ofengang in Unordnung kommt, indem sich die Hitze im oberen Schachttheil steigert, im unteren aber deprimirt wird. In Folge dessen reducirt und kohlt sich das Eisen nur unvollständig. Die zu heiße Gicht vermeidet man durch regelmäßiges Chargiren, eine verhältnißmäßig große Schachtcapacität, namentlich eine weite Gicht und einen zweckmäßig angelegten Gichtgasfang, indem durch letzteren die Gase unverbrannt aus der Gicht abgeleitet werden, wobei eine zu frühe Entzündung des Holzes an der Oberfläche der Gicht vermieden wird. Erhitzte Gebläseluft gewährt ein wirksames Mittel gegen den Rohgang, mit Erfolg jedoch nur bei strengflüssigen Erzen, weniger bei leichtflüssigen. Zuweilen bilden sich im Ofen explosive Gasgemenge.

Das Dörren des Holzes kann dadurch geschehen, daß man die aus einem Feuerraum abgehenden heißen Gase oder erhitzte Gebläseluft unmittelbar mit dem Holze in Darrkammern in Berührung bringt oder diese durch gußeiserne oder blecherne Röhren circuliren läßt, welche sich in den Darrkammern befinden.

Bei Anwendung von rohem oder gedörrtem Holze muß man den Ofen erweitern, weil bei zu enger Gicht die reichlich entwickelten Gase eine starke Spannung erhalten, in Folge dessen die Verbrennung vor der Form weniger lebhaft wird und eine Abkühlung eintritt. Durch Vermehrung der Windpressung und Erhöhung der Windtemperatur kann man zeitweilig helfen. Eine Erweiterung des Ofens hat auch noch den Vortheil, daß die Gichten langsamer niedergehen, wodurch eine allmälige Verkohlung des Holzes erreicht wird.

Auf der Gitteldeschen Hütte am Harze hat man beim Verschmelzen von Braun- und Spatheisensteinen auf weißes Roheisen $^5/_{21}$ Kohlen dem Gewicht nach durch lufttrocknes Fichtenbaumholz ersetzt, während man auf anderen Hütten $^4/_{10}$ bis zur Hälfte der Kohlen hat durch Holz ersetzen können.

Gasförmige Brennmaterialien. Ueber die Anwendung gasförmiger Brennmaterialien zur Reduction der Eisenerze und zur Darstellung von Roheisen aus denselben haben Mickle, Onion, Thoma und in neuester Zeit Laas und Gurlt Vorschläge gemacht, welche noch einer Durchführung in der Praxis warten.

Schmelzapparate. Zur Darstellung von Roheisen aus Eisenerzen sind Schmelzöfen, Gebläse, Winderhitzungsapparate und Werkzeuge erforderlich.

Schmelzöfen. Die Schmelzöfen müssen eine allmälige Reduction des oxydirten Eisens, dann die Kohlung des reducirten Eisens und endlich das Ausschmelzen des gekohlten Eisens (Roheisens) aus der gleichfalls geschmolzenen Schlackenmasse gestatten. Diesen Anforderungen entsprechen die zur Zeit hauptsächlich gebräuchlichen beiden Schachtofenmodificationen, welche man Blauöfen und Eisenhohöfen nennt. Erstere (Fig. 454 bis 456) haben keinen Vorheerd und die Vorwand ist entweder ganz oder nur bis auf ein Schlackenloch geschlossen; ihre Zustellung ist sehr einfach, sie gestatten eine bessere Ausnutzung der Wärme, in Folge dessen Roheisen und Schlacke im Heerde hitziger bleiben und zur Ansatzbildung weniger geneigt sind. Dagegen kann man nicht, wie bei den Hohöfen, welche einen Vorheerd und eine offene Brust (so wird der unterste Theil der Vorwand genannt) haben, zu jeder Zeit flüssiges Roheisen ausschöpfen und etwa gebildete Ansätze ausräumen. Während man die Hohöfen zum Verschmelzen der Erze von der verschiedensten Art, streng- und leichtflüssige auf graues oder weißes Roheisen, benutzt, so sind zeither die Blauöfen meist nur für die Verhüttung leichtflüssiger manganhaltiger Erze auf weißes Roheisen verwandt; man hat jedoch neuerdings auch angefangen, strengflüssigere Erze auf graues Roheisen mit Holzkohlen und Kohks darin zu verschmelzen, um von der dabei zulässigen Brennmaterialersparung und dem regelmäßigeren, hitzigeren Ofengang, welcher durch ein Ausschöpfen von Eisen aus dem Vorheerde wie bei Hohöfen nicht gestört wird, Nutzen zu ziehen. Der Umstand, daß sich bei Anwendung strengflüssigerer Erze in Blauöfen gebildete Ansätze nicht ausräumen lassen, wodurch die Ofencampagnen verkürzt werden, ist weniger zu fürchten, da wegen der höheren Temperatur im Heerde bei der geschlossenen Brust sich überall weniger Ansätze erzeugen können.

Hinsichtlich der äußeren Gestalt der Oefen macht man folgende Unterschiede: a) Belgische Construction mit abgestumpft pyramidalem Rauhgemäuer und engeingebautem Gestell (Fig. 432). Die pyramidale Form läßt eine sehr dauerhafte Verankerung zu, während das eng eingebaute Gestell von der Hitze stark zu leiden hat, behuf Reparaturen weniger zugängig ist und in Folge dessen weniger lange Dauer hat. Ein konisches Rauhgemäuer (Fig. 433), durch umgelegte Ringe verankert, ist nicht so dauerhaft als ein pyramidales.

b) Schottische Construction mit kegelförmigem Rauhgemäuer und frei stehendem Gestell (Fig. 434 und 435). Letzteres gestattet leicht eine Reparatur und eine vollständigere Abkühlung von außen, in Folge dessen längere Dauer (bis 25 Jahre

in Schottland). Das kegelförmige Rauhgemäuer ist, was größere Haltbarkeit als bloße Ringe gewährt, mit einem Eisenblechmantel umgeben, welcher eine leichtere Construction des massiven Mauerwerks zuläßt. Je nach Localverhältnissen kann diese Einrichtung billiger oder theurer sein als ein pyramidales massives Mauerwerk, ohne größere Haltbarkeit zu gewähren.

c) Das Belgisch-Schottische System mit pyramidalem Raubgemäuer und freistehendem Gestell, welches die Vortheile der beiden vorhergehenden Systeme sich aneignet, ohne ihre Schattenseiten zu haben, und deshalb in neuerer Zeit häufig gewählt ist.

Außer den bezeichneten äußeren Ofengestalten kommen die verschiedensten Combinationen vor, z. B. Würfel mit Kegel, eine polygonale Form ꝛc., ohne wesentliche Vorzüge zu haben.

Die Anlage eines Eisenhohofens muß auf einem geräumigen Platze möglichst in der Nähe der Eisensteins- oder Kohlengruben gemacht werden, am besten an einem Bergabhange, welcher in der Höhe der Gicht ein Plateau bildet, um darauf den Platz für die Schmelzmaterialien anbringen zu können. Die etwa disponibel zu machende Wasserkraft muß bei kleinen Oefen 40, bei größeren 65 und mehr Pferdekraft betragen, um das Gebläse, den Gichtaufzug, ein Eisensteins- und ein Schlackenpochwerk zu treiben.

Soll zum Bau eines Ofens geschritten werden, so wird zunächst:

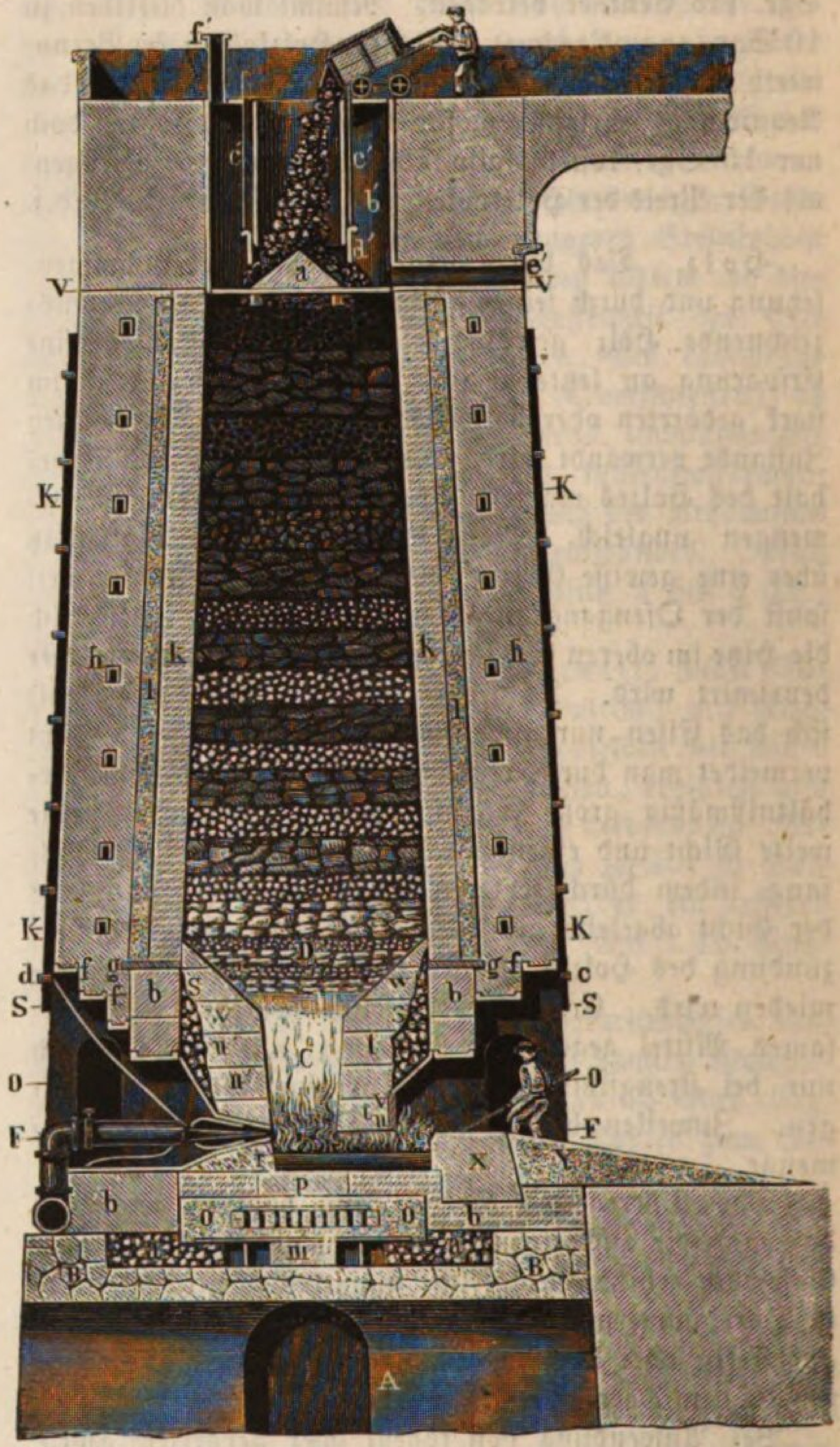
1) Das Fundament gebildet. Man legt dasselbe am besten auf Felsboden und geht darin nur so weit nieder, um die Abzüge tief genug anbringen zu können. Ist der Grund wandelbar, so rammt man Pilotten von Holz ein (Pfahlrost in Schweden) und legt darauf den Quadergrund, oder man richtet ein Kreuzgewölbe *A* von 5 bis 7 Fuß Höhe und 2 bis 3 Fuß Breite vor (Fig. 432) und führt darauf den Grund *B* aus gutem Material, als Granit, Gneus, Glimmerschiefer, Cementmauerung ꝛc. auf. Auf dem mit Lehmmörtel verbundenen rauhen Gemäuer *a* baut man

2) die Eckpfeiler *b* aus weniger feuerfestem, aber durablem Material bis zu der Höhe auf, wo Arbeitsgewölbe *c* und Formgewölbe *d* beginnen sollen. Hier bringt man die Trageisen *f* an und construirt darauf das Gewölbe durch Bogen oder einzelne Balken, unterstützt auch wohl die Trageisen durch eiserne Säulen. In den Pfeilern bringt man horizontale und verticale communicirende Abzüge an. Der zwischen den Pfeilern bleibende Raum ist viereckig.

Auf die Ecken der Pfeiler legt man gußeiserne Platten oder einen gußeisernen Ring (Zirkeleisen *g*) und führt darauf

3) das Rauhgemäuer (Mantel) *h* nach Schablonen in der Weise aus soliden Steinen (Granit, Grauwacke ꝛc.) auf, daß es auf dem hinteren Theil des Zirkeleisens ruht, der vordere Theil desselben aber frei nach innen ragt, wo man dem Rauhgemäuer meist die Form eines abgestumpften Kegels giebt. Außen erhält der Mantel entweder die Gestalt einer vierseitigen, abgestumpften Pyramide, wobei man das Mauerwerk durch gehörige Verankerung solider macht, oder weniger gut (S. 174) die Form eines abgestumpften Kegels *A*, wo man alsdann eiserne Reife um die Peripherie legt (Fig. 433). In beiden Fällen müssen Abzugscanäle gelassen werden. In England und Schottland und auch bei neueren Constructionen in Deutschland bildet man den

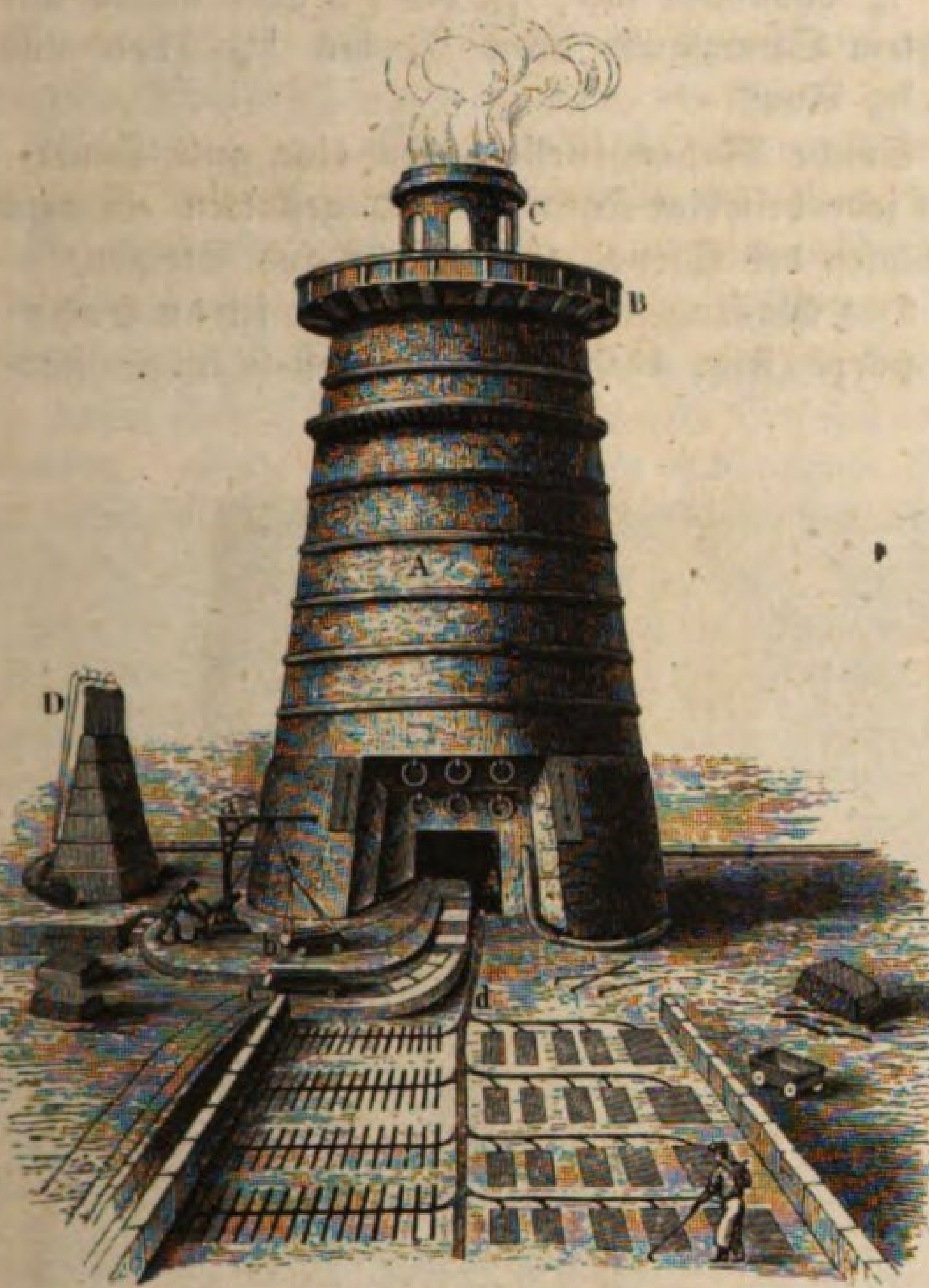
Fig. 432.



Mantel aus gußeisernen Ringen, die zusammengeschroben werden, oder aus Blechplatten, die man zusammennietet und mit Steinen ausfüttert (S. 175). Der Mantel, sowie auch der noch einzubauende Kernschacht ruht dann auf ringförmigen Platten, welche von eisernen Säulen getragen werden. Dadurch wird das Gestell vom Mantel ganz isolirt. Auf der Haßlinghauser Hütte in Westphalen trägt ein von 17 Fuß hohen gußeisernen Säulen *e* (Fig. 434 und 435) gestützter gußeiserner Kranz *d* von 24 Fuß äußerem Durchmesser die Kernschächte *a*, welche mit einem Blechmantel *c* umgeben sind, der unten am Kranze befestigt ist. Das Gestell *f* steht ganz frei zwischen den Säulen, die Zwischenräume zwischen denselben bilden die Arbeitsseite *p* und die 6 Formöffnungen *h*. An den oberen Theil des Blechmantels sind Consolen *n* genietet, auf denen Platten liegen, um das Gichtplateau zu vergrößern und zugleich das Geländer *l*

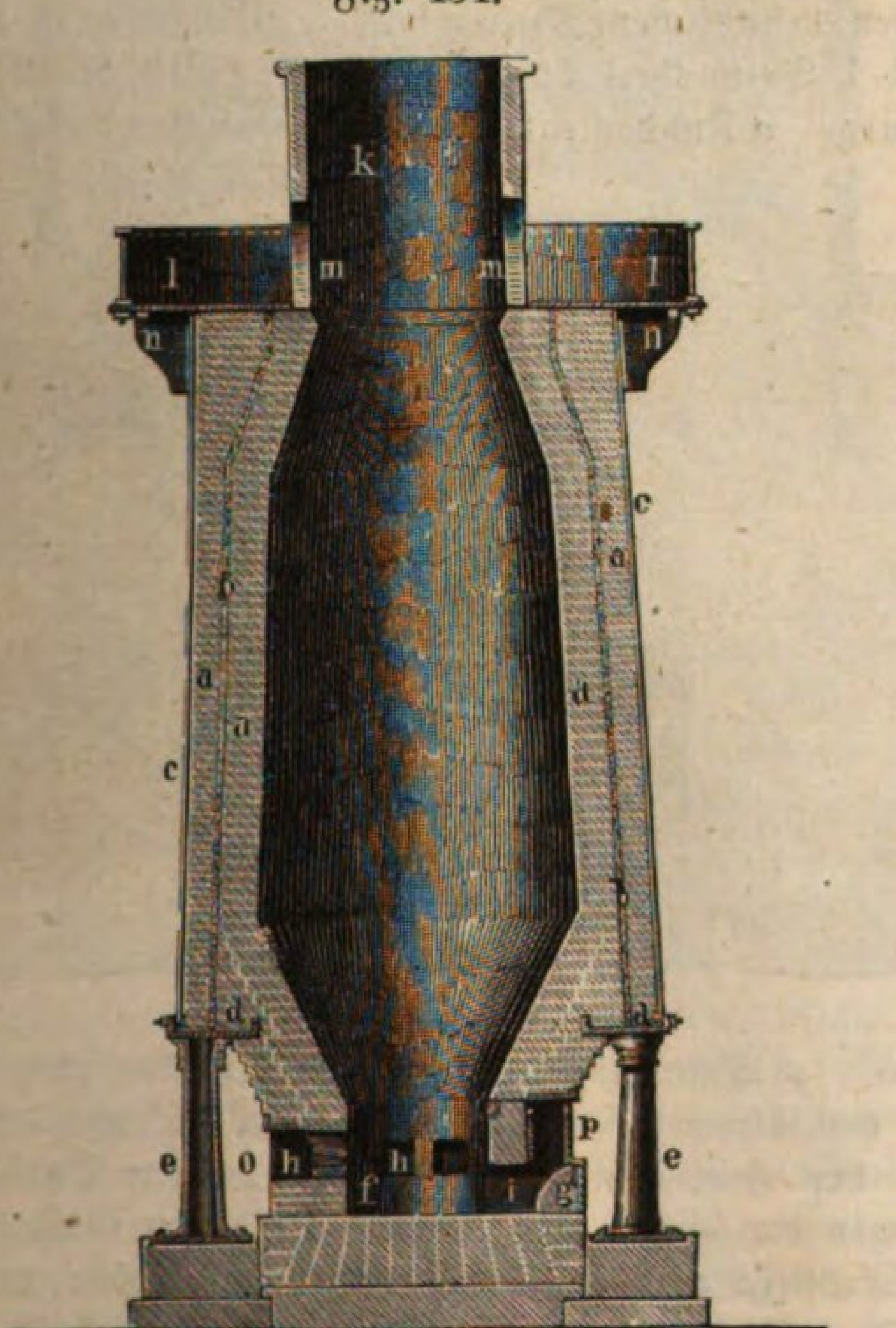
und den Gichtthurm k zu tragen. Während ein gemauerter Mantel 20,000 Thlr. incl. Anker und Träger kostete, kam ein blecherner auf 5285 Thlr. b Füllung zwischen den Kernschächten, g Wallstein, i Vorheerd, m Chargiröffnungen, o Formgewölbe, p Arbeitsgewölbe.

Fig. 433.



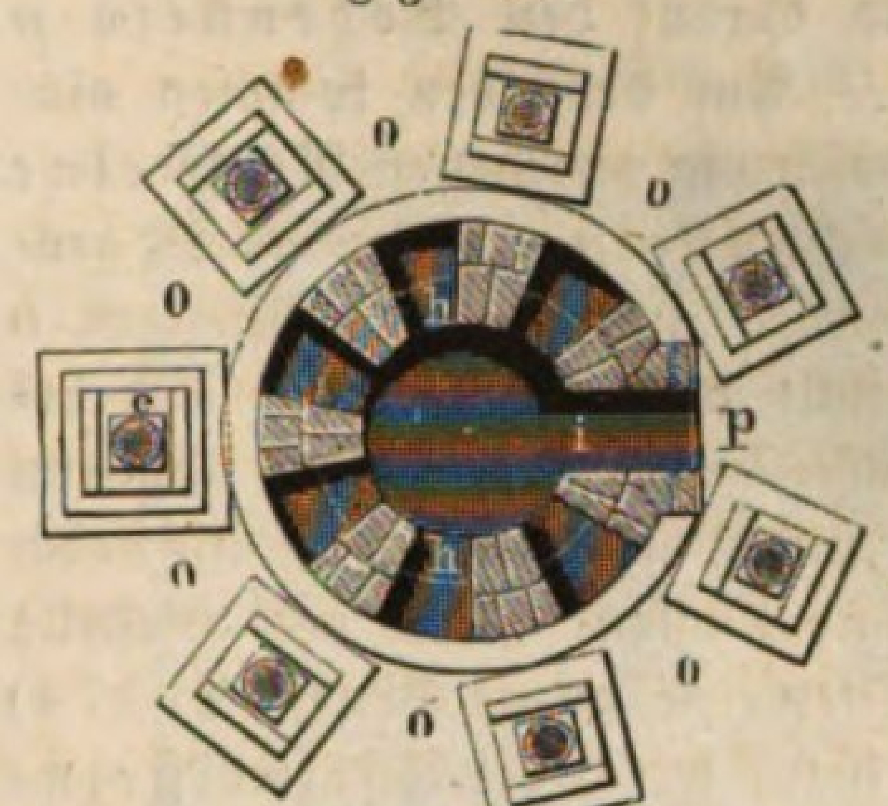
Auch bei Massivbauten vergrößert man die obere

Fig. 434.



Fläche des Ofens im Niveau der Gichtöffnung durch Anbringung eines Gesimses B mit dem Gichtthurm C (Fig. 433).

Fig. 435.



Zur Erleichterung des Aufgebens der Beschickung und zur Auffangung der Gichtgase ist über der Gicht zuweilen ein Apparat von der aus Fig. 432 ersichtlichen Construction angebracht. d' Kegel von Gußeisen, auf einem Tragkreuze ruhend. b' Cylinder von Gußeisen, etwa $1\frac{1}{2}$ Fuß vom Rande des Kegels abstehend, so daß zwischen beiden eine Oeffnung bleibt. Diese kann mittelst Zugstangen c' durch die cylindrische Hülse d' geöffnet und geschlossen werden. Soll aufgegeben werden, so schiebt man die Hülse d' auf den Kegel nieder, füllt den Cylinder b' mit Kohlen oder Beschickung und zieht dann die Hülse in die Höhe, wobei der Inhalt des Cylinders in den Ofen rollt und nur wenig Gichtgase entweichen. Diese sammeln sich in dem cylindrischen Ringe, der zwischen dem Cylinder und den Ofenwänden sich befindet, an und werden durch e' abgeleitet. Die Esse f' ist am oberen Ende mit einem Schieber oder einer Klappe zur Regulirung der Gasableitung verbunden. Ueber noch andere Einrichtungen der Gichtgasfänge siehe bei: Mechanische Arbeiten beim Hohofenbetrieb, Chargiren.

Nachdem das äußere Gemäuer sorgfältig ausgetrocknet worden, was oft mehrere Monate dauert, schreitet man zum Einbau der inneren Ofentheile, welche aus mehr oder weniger feuerfestem Material hergestellt werden. Man führt:

1) auf dem Zirkeleisen g (Fig. 432) bei Massivbau oder bei vorhandenem Blechmantel auf der von den eisernen Säulen getragenen Platte nach einer Schablone den Kernschacht oder das Schachtfutter k aus mehr oder weniger feuerfesten natürlichen Steinen (Sandstein, Glimmerschiefer, Talkschiefer 2c.) oder künstlichen Steinen, bei leichtflüssigen Erzen zuweilen aus Schackenziegeln in der Weise auf, daß zwischen ihm und dem Mantel ein ringförmiger Raum, die Füllung l offen bleibt, welche, mit schlechten Wärmeleitern (Sand, Ziegelstücken, Schaumschlacken, Asche 2c.) gefüllt, die Wärme zusammenhält und dem Kernschacht eine Ausdehnung gestattet, ohne daß dadurch der Mantel zerstört wird. Kohksöfen und überhaupt Säulenöfen mit Blechmänteln erhalten gewöhnlich zwei Futter, von denen das äußere aus weniger feuerfesten Steinen hergestellt zu werden braucht, als das innere. Die Füllung wird oben durch Eisenplatten bedeckt. Nach Vollendung des Kernschachtes wendet man sich zur Herstellung des Gestells C und der Rast D. Unter ersterem versteht man den verengten Schmelzraum, welcher mit dem Anfang des Kernschachtes, dem weitesten Ofentheil (Bauch- oder Kohlensack), durch eine umgekehrt conisch zulaufende Mauer (Rast) verbunden sein

kann. Man bringt auf das Fundament B eine mit Canälen versehene Backsteinmauer m, indem man die Canäle mit einer gußeisernen Platte bedeckt, dann festgestampften Sand o mit durch hochkantig gestellte Barnsteine versehenen Abzügen und darauf den Bodenstein p mit seitlicher Mauerung. Auf denselben kommen alsdann die mit gehöriger Dossirung versehenen Rücksteine u' und seitwärts die Backensteine von möglichst großen Dimensionen zu stehen. Zwischen den Pfeilern b und den Backensteinen füllt man mit Sand r und bedeckt diesen mit einer gußeisernen Platte. Die Füllung s besteht aus Sandstein- und Barnsteinstücken, mit Lehm vereinigt. Die vordere noch offene Seite des Gestells schließt man, wenn der Ofen eine offene Brust (S. 174) erhalten soll, von oben herab durch die Tümpelsteine t, welche auf dem in die Seitensteine eingelassenen Tümpeleisen u ruhen und zum Schutz gegen zu rasche Abkühlung durch das Tümpelblech v geschützt sind. Durch eiserne Keile befestigt man das Tümpeleisen und füllt die noch über dem Tümpel gebliebene Oeffnung mit mehreren Steinen t aus. Desgleichen füllt man den Raum s mit Sandstein- und Barnsteinstücken und Lehm. Bei Anwendung der auf Säulen ruhenden Blechmäntel steht das Gestell ganz frei und wird durch die Luftkühlung conservirt. Schließlich setzt man noch die Raststeine w ein und schließt den untersten Theil des Gestells nach vorn theilweise durch den Wall- oder Dammstein x so, daß sich ein Vorheerd bildet, durch den man unter dem Tümpel durch in das Gestell gelangen kann. Der Wallstein liegt an der einen Seite fest an den Backensteinen an, auf der anderen Seite läßt man einen mit Thon verschließbaren Schlitz, den Stich, zum Ablassen des Roheisens. Der Wallstein hat entweder die Form eines Dreiecks und ist dann an der Vorderseite mit einer Eisenplatte (Wallsteinplatte) versehen, oder die eines Prismas und ist dann auch oberflächlich durch eine Eisenplatte (Schlackenplatte) geschützt. Die hohlgemachte Wallsteinplatte kann durch Wasser gekühlt werden. Mit dem Stich steht eine aus Sand oder Gestübbe gebildete Rinne y in Verbindung, welche seitwärts durch eine gußeiserne Platte, die Schlackenleiste, begrenzt wird.

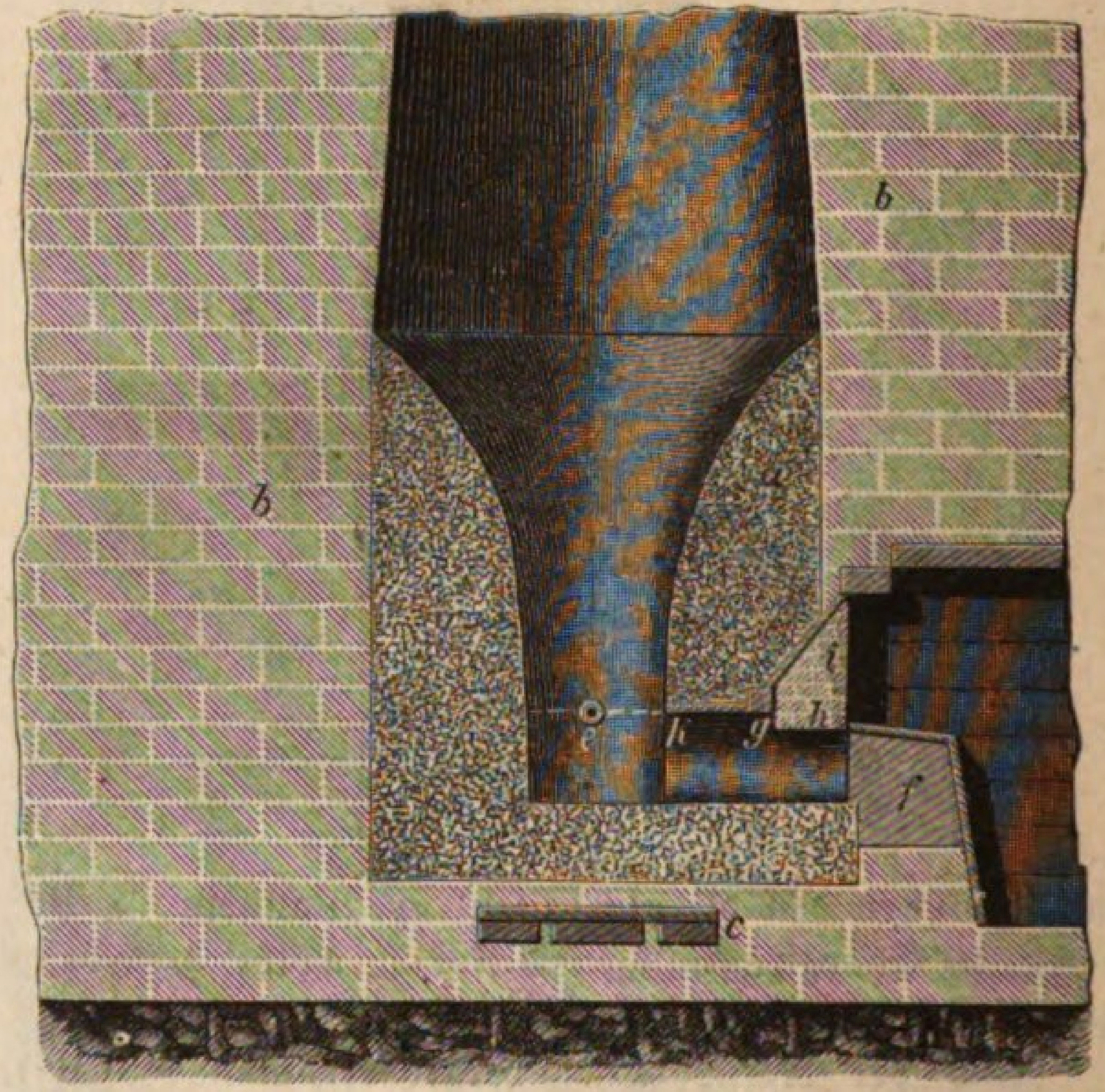
Soll der Ofen als Blauofen (mit geschlossener Brust, Fig. 453 und 454) zugestellt werden, so schließt man die Brust mit einem Stein, welcher zwei Oeffnungen über einander enthält, von denen die unterste zum Roheisen, die oberste zum Schlackenabstich dient. In einiger Entfernung über dem Schlackenabstich befindet sich das Lichtloch, durch welches man die Temperatur im Gestell beobachten kann; die daraus hervortretende Flamme benutzt man des Nachts zur Beleuchtung. Zuweilen liegen Eisen- und Schlackenabstich einander gegenüber, wenn die Schlacken schwefelhaltig sind und beim Ablöschen mit Wasser viel Schwefelwasserstoffgas entwickeln.

Das Material zum Gestell und zu der Rast besteht entweder aus feuerfesten natürlichen Steinen, Gestellsteinen (Sandsteinen mit thonigem und quarzigem Bindemittel, Puddingstein, Glimmerschiefer, dichtem Kalkstein ꝛc.) oder aus feuerfesten Ziegeln oder man stampft diese Ofentheile nach Schablonen aus einem Gemenge von feuerfestem Thon und Quarzsand (Masse) auf. Solche Gestelle wendet man häufig in England, Deutschland, Schweden u. a. an. In Schweden nimmt man bei Massengestellen zu unterst ein Gemenge von $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Thonmehl mit $^9/_{10}$ bis $^7/_8$ gebranntem und gepochtem Quarzsand, oben $^1/_4$ bis $^1/_3$ Thon und $^3/_4$ bis $^2/_3$ Sand.

Solche Massengestelle haben eine gute Dauer, nehmen jede beliebige Form an und gestatten ein rascheres Anblasen des Ofens, als Gestelle aus Steinen.

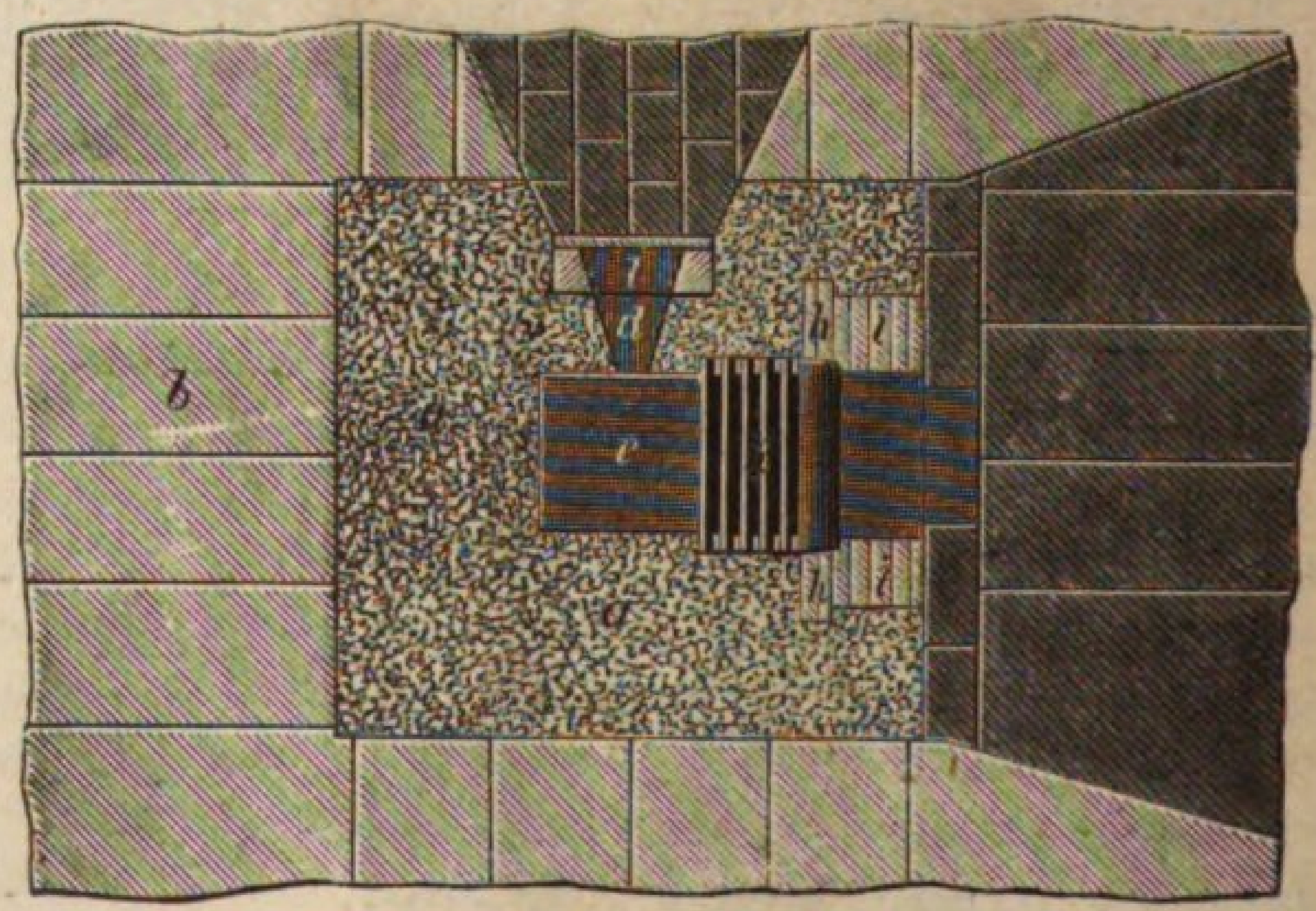
Das Massengestell des Gittelde'schen Hohofens am Harze (Fig. 436 und 437) besteht in den nach dem

Fig. 436.



Innern zu gelegenen Theilen aus 4 und in den nach außen befindlichen Theilen aus 5 Volumtheilen Quarz und 1 Volumtheil Thon. a Massengestell. b Rauhgemäuer. c Fundament. d Form. e Heerd. f Wallstein. g Tümpel. h gußeiserne Quader zum Lager für den Tümpel. i desgleichen zum Schutze der Seiten der Heerdöffnung. k schmiedeeiserne Stäbe zum Tragen der hinter dem Tümpel liegenden Gestellmasse. l Sandstein zum Festlegen der Form. Höhe des Gestells 4 Fuß, der Rast 3 Fuß, des Heerdes 1 Fuß 3

Fig. 437.



Zoll; Weite im Kohlensack 7 Fuß, im Gestell oben 2 Fuß 9 Zoll, unten 1 Fuß 8 Zoll.

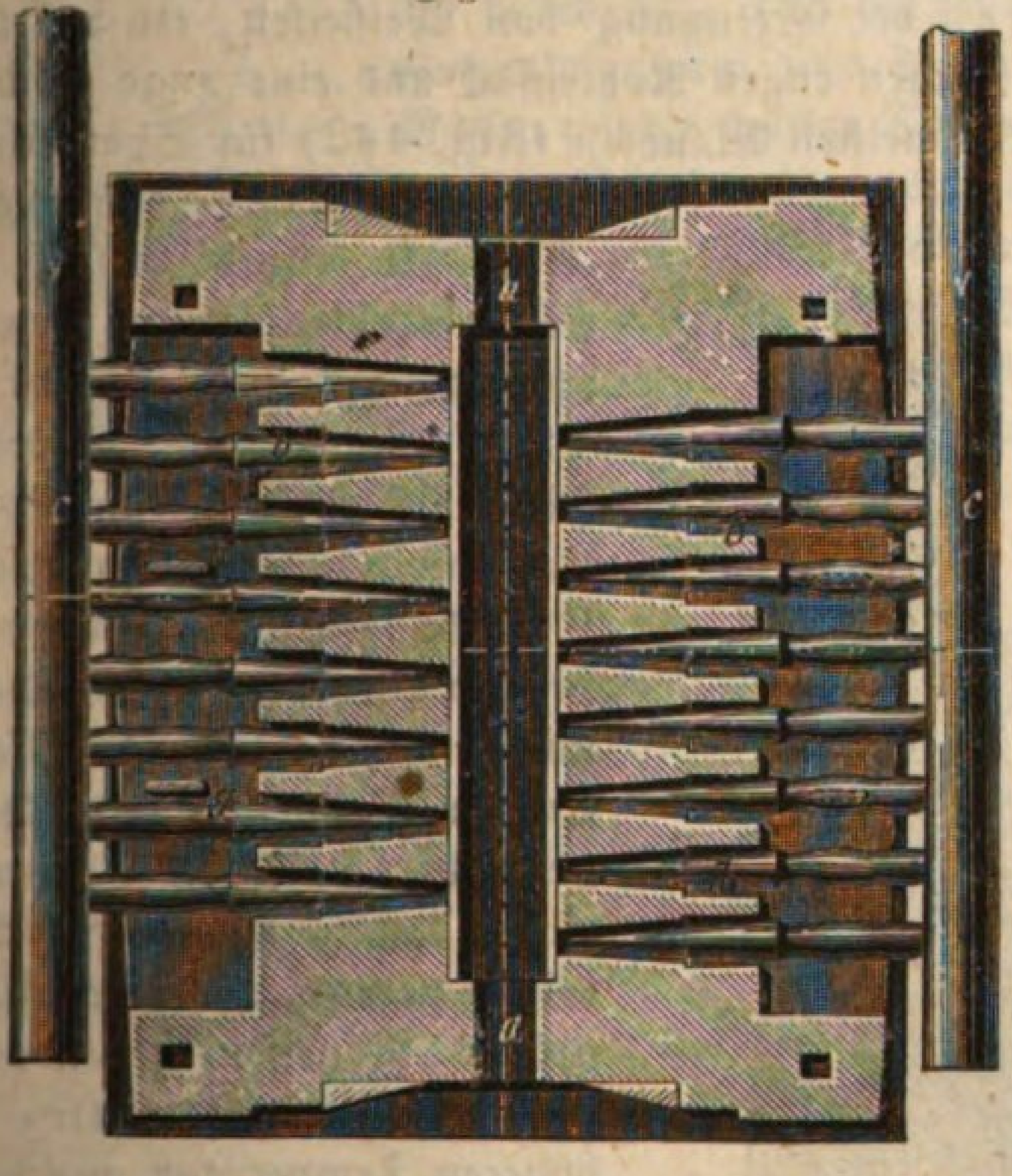
Auf der Lerbacher Hütte am Harze hat sich ein Gestell aus nur wenig thonigem Sand von Eisdorf sehr gut gehalten.

Zuweilen giebt man großen Oefen zwei Vorheerde (Schlesien, Böhmen), legt wohl auch, wie bereits bemerkt dem Eisenabstich gegenüber den Schlackenabstich an (Mariazell, Trzinietz in Oesterreichisch-Schlesien), damit die abfließende Schlacke die Förmer nicht belästigt. Da sich durch öfteres Ausschöpfen von Roheisen aus dem Vorheerd dasselbe leicht abkühlt, kann man zur Vermeidung dieses Uebelstandes Schöpf- und Stechheerde vorrichten, indem man in ersterem Falle einen Heerd durch eine Oeffnung mit dem Vorheerd fortwährend communiciren läßt oder in letzterem Falle das Eisen von Zeit zu Zeit aus demselben in einen Heerd absticht.

Den Theil des Gestells über der Form nennt man Obergestell, den darunter Untergestell, Heerd, Eisenkasten.

In neuester Zeit hat eine von Rachette in Rußland ausgeführte abweichende Hohofenconstruction Epoche gemacht, welche bei wesentlich erhöhter Production eine bedeutende Brennmaterialersparung gewähren soll. Der Ofen hat nachstehende Einrichtung (Fig. 438, 439, 440).

Fig. 438.



A Ofenschacht, sich nach oben erweiternd, wie schon von Truran (Fig. 456) vorgeschlagen, 30 Fuß hoch, unten $2^3/_4$ Fuß breit und 18 Fuß lang, oben 7 Fuß breit und 19 bis 20 Fuß lang. *a* Vorheerde, nach welchen der Sohlstein von der Mitte aus abfällt. *b* Formen, wechselseitig einander gegenüberstehend, so daß eine mehr gleichmäßige Temperatur über den ganzen Querschnitt des Gestells herrscht. Alger hat früher schon einen Ofen mit elliptischem Querschnitt construirt, die Formen an den Längsseiten aber einander gegenüber gelegt. *c* Windleitungsröhre, *d* Rast, *e* Gicht, *f* Canal, an dessen Anfang eine Feuerung, von wo aus die heißen Verbrennungsproducte durch Seitencanäle im Rauhgemäuer aufsteigen und dasselbe rasch austrocknen, so daß der Ofen während des Aufbaues schon getrocknet werden kann. Statt durch mehrere Formen kann man den Wind auch durch einen Schlitz ausströmen lassen. *g* Pfeiler.

Nach der Vollendung des Ofenbaues setzt man zuletzt in die Formöffnungen *d* (Fig. 432) die Formen

Fig. 439.

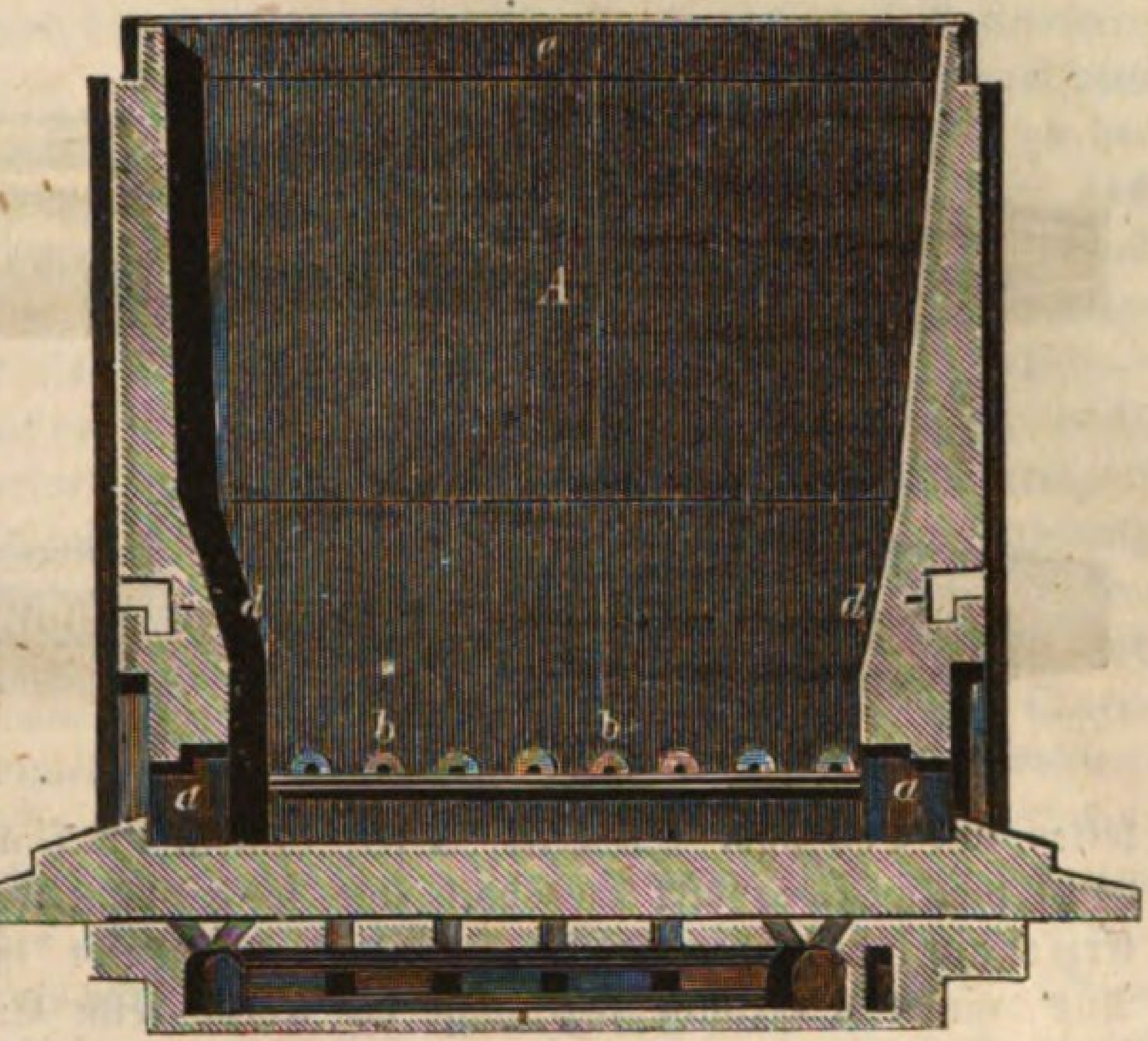
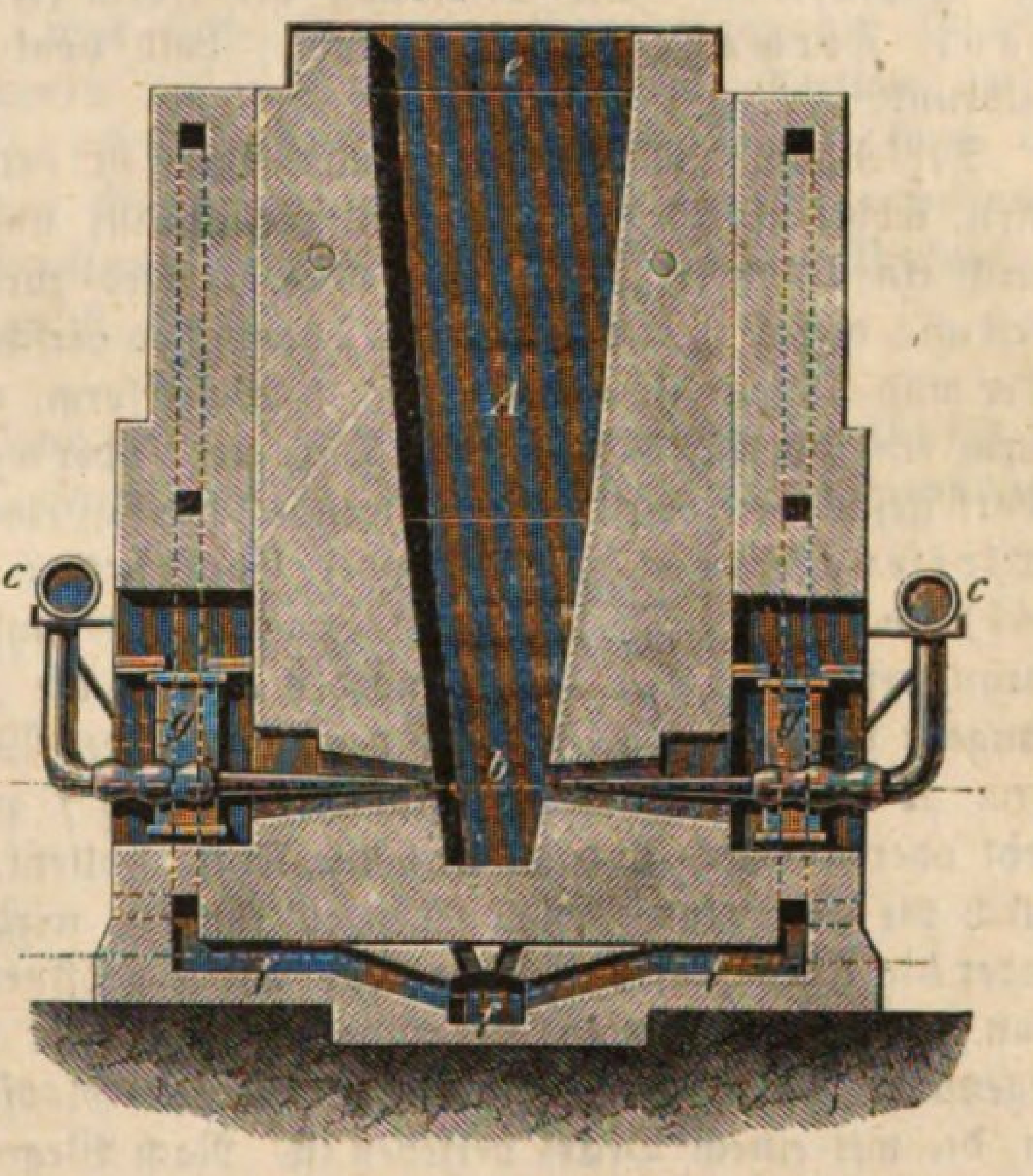


Fig. 440.



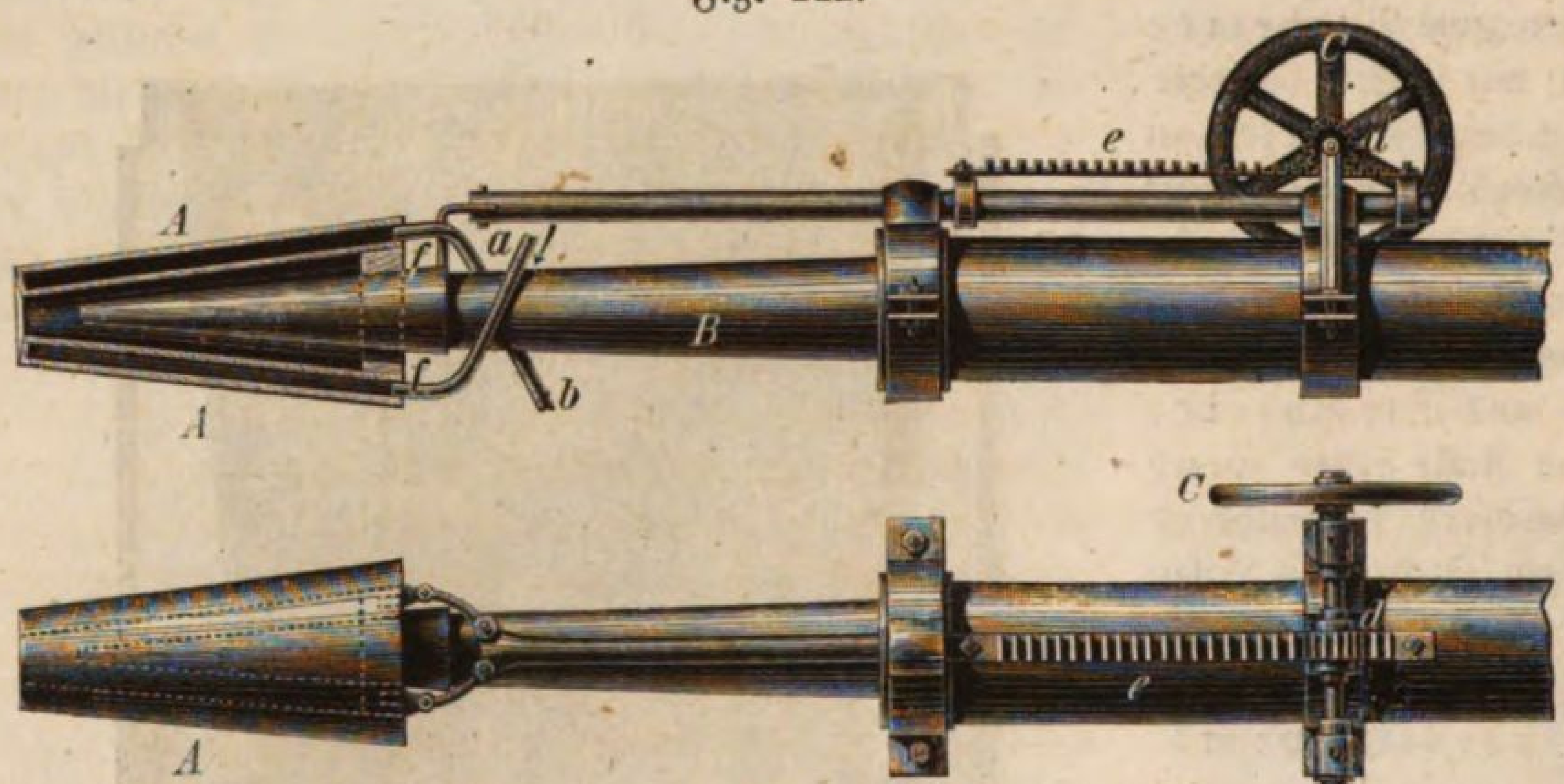
aus Gußeisen, Schmiedeeisen, Thon oder Kupfer zur Aufnahme der den Wind zuführenden Düsen. Sie sind entweder einfache oder Wasserformen (Fig. 441). Durch *a* strömt kaltes Wasser unten in die doppelte Form *A*, kühlt diese ab und fließt erwärmt durch *b* wieder aus. *B* die Düse.

Zweckmäßig liegen die guß- oder schmiedeeisernen Wasserformen zur besseren Kühlung mit der hintern Hälfte auf einem blechernen von Wasser durchströmten Kasten (Formkühler), sowie auch überall zur Kühlung des Gestells Wasserkästen um dasselbe angebracht werden.

Soll Roheisen zur Gießerei erblasen werden, so giebt man wohl den Formen ein Ansteigen von 3 bis 5°, wodurch die Gichten rasch heruntergeholt und hitzi-

ges Eisen erzeugt wird. Bei horizontaler oder etwas geneigter Lage wird das Eisen etwas entkohlt und die sich mehr auf der Oberfläche concentrirenden Unreinigkeiten, wie Phosphor, Schwefel, Arsen, Silicium u. s. w. dabei theilweise oxydirt, weshalb eine solche Lage bei Erzeugung von Frischroheisen besonders angebracht ist. Aus demselben Grunde legt man die Form beim Erblasen von Frischroheisen tiefer, als beim Betriebe auf Gußroheisen. Die Mündung der Form (Formmaul, Formauge) ist bald rund, bald oval, bald halbrund.

Fig. 441.



Der Raum zwischen Form und Düse ist entweder offen, wobei aber leicht der Wind zurückprallt und dadurch ein Windverlust entsteht, oder er wird zur Vermeidung dieses Uebelstandes mit Thonpatzen verschlossen oder man bedient sich einer conischen Wasserform, welche durch eine vorwärts geschobene Düse mehr oder weniger scharf geschlossen wird. Man wendet häufig eine geschlossene Form von folgender Construction (Fig. 441) an: Durch Drehung des Laufrades C und des daran befestigten kleinen Stirnrades d wird die Zahnstange e bewegt, welche dadurch den zwischen der Wasserform A und der Düse B befindlichen Kranz f zurückzieht oder andrückt und dadurch die Form schließt. Um durch die Form ins Gestell sehen zu können, wird entweder die Form auf die angegebene Weise geöffnet oder man bringt am hinteren Knieende der Düse, der Form gegenüber, einen Schieber mit einer starken Glasscheibe an, die mit einem Deckel versehen ist. Nach Wegnahme des Schiebers läßt sich die Form durch die Düse hindurch reinigen.

Die Oefen sind entweder ein- oder mehrförmig. Bei einförmigen Oefen legt man die Form gewöhnlich an die dicht an den Wallstein stoßende Wange mehr nach der Hinterseite zu; zwei Formen legt man in die Wangen so gegen einander über, daß sie nicht in einer Achse liegen, sondern neben einander wegblasen. Kommt noch eine dritte Form hinzu, so wird dieselbe in die Mitte der Rückseite gelegt. In England giebt es Oefen mit einer vierten Form in der Arbeitsseite. Sind noch mehr Formen erforderlich, z. B. bei den Steinkohlen- und Anthracithohöfen Englands und Schottlands 4 bis 9 Düsen (Fig. 434), so wird das Seffström'sche Princip angewandt; man führt die Luft in eine um den Ofen laufende Röhre, aus der sie dann durch die Düsen ausströmt. Truran schlägt vor, zur Ersparung von Brennmaterial den Windstrom dadurch zu theilen, daß man innerhalb der Düse concentrisch eine zweite Röhre anbringt und dem cylindrischen und ringförmigen Windstrom verschiedene Pressung giebt.

Was die innere Gestalt und die Größenverhältnisse der einzelnen Ofentheile betrifft, so hat es bislang an ganz bestimmten Grundsätzen, auf welche sich dieselben zurückführen lassen, gefehlt. Größe der Production und Beschaffenheit der Erze und Brennmaterialien sind von besonderem Einflusse darauf.

Hinsichtlich der Gestalt stimmen die meisten Ofenconstructionen darin überein, daß man die Oefen oben und unten enger wählt, als in den mittleren Ofentheilen, wobei aber noch verschiedene Modificationen möglich sind.

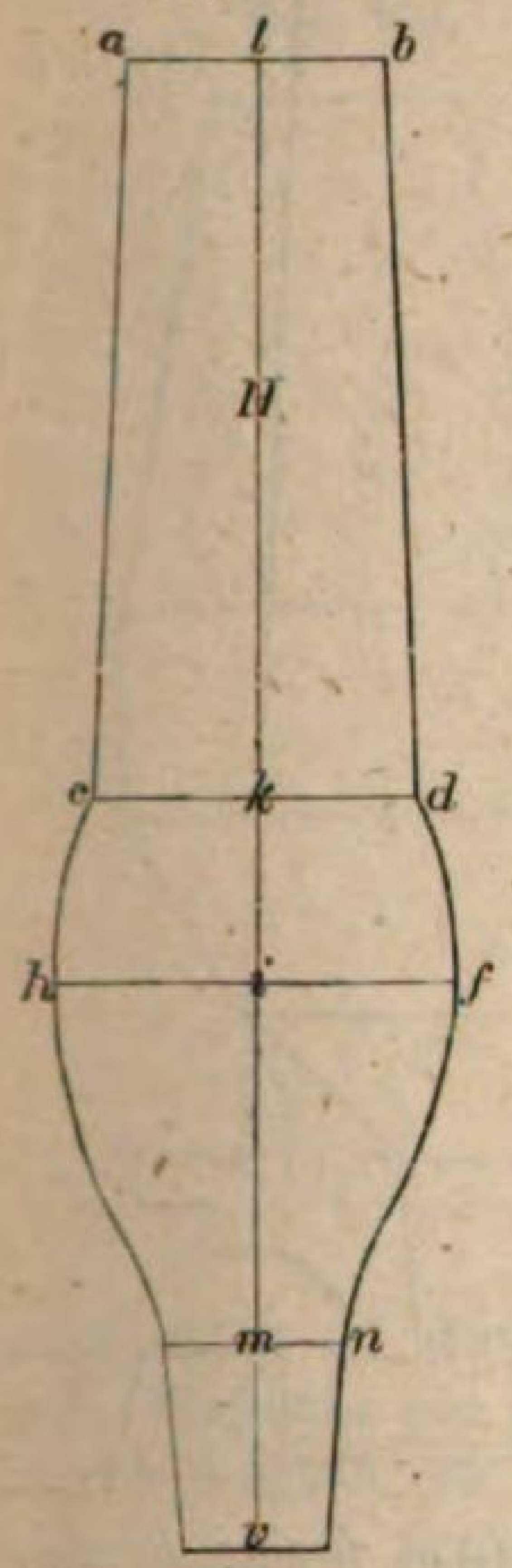
Im Wesentlichen unterscheidet man in dieser Beziehung zweierlei Constructionen, nämlich für leichtflüssige Erze, bei Erzeugung von Weißeisen, ein weites Gestell, einen engen Kohlensack und eine enge Gicht, wie sie die meisten Blauöfen (Fig. 442) für Spatheisenstein haben; für strengflüssige dagegen ein enges Gestell, einen weiten Kohlensack und eine mehr oder weniger weite Gicht (Fig. 443). Das weite Gestell bei leichtflüssigen Erzen wirkt behuf Erzeugung von weißem Eisen der Entstehung einer zu hohen Temperatur entgegen, welche aber, damit sie in den höheren Ofentheilen zur Reduction und Kohlung hinreicht dadurch concentrirt wird, daß man Kohlensack und Gicht verengt. Strengflüssige, graues Roheisen gebende Erze bedürfen zum Schmelzen einer höheren Temperatur, welche man außer anderen Mitteln durch eine Verengerung des Gestells hervorbringt. Damit nun die Temperatur bei der Kohlung und Reduction nicht so hoch wird, daß eine Schmelzung eintritt, so erweitert man den Ofen über dem Gestell stärker, wählt also einen weiteren Kohlensack und auch eine weitere Gicht. Weite Gichten gestatten ein regelmäßigeres Niedergehen der Beschickung, als engere, und letztere werden deshalb nur da angewandt, wo es, z. B. bei mulmigen Erzen, auf eine Auflockerung behuf besserer Durchdringung der reducirenden Gase ankommt

Fig. 442.



(Oberschlesien). Neuerdings ist man auf vielen Hütten jedoch auch von den ganz weiten Gichten zu etwas engeren wieder übergegangen, weil bei ersteren die Gase mit zu geringer Pressung ausströmen, was auf die Reduction, Kohlung und Ableitung der Gichtgase einen schädlichen Einfluß hat (Hörde). Sollen leichtflüssige Eisensteine, z. B. Kohleneisensteine, auf graues Roheisen verschmolzen werden, so giebt man den Oefen neben einem weiten Gestell eine mehr oder weniger weite Gicht und einen weiten Kohlensack bei Anwendung stark erhitzter Gebläseluft (Schottland). Die Temperatur, welche man der letzteren giebt, übt auch einen wesentlichen Einfluß auf die Gestelldimensionen.

Fig. 443.



Neuerdings ist Stahlschmidt zu einer Normalofenform gelangt, indem er in Glasmodellen von Hohöfen verschiedener Gestalt die Art des Niederganges der Gichten beobachtete, welche bei den üblichen Constructionen einen mehr oder weniger großen trägen Mantel an den Ofenwänden bilden. Bei der durch Fig. 443 dargestellten Normalofenform sind die trägen Massen um die thätige Säule herum im Ofenschachte ganz beseitigt und im Kohlensack und in der Rast auf ein solches Minimum reducirt, daß die aufsteigenden Gase unter bedeutender Ersparung von Brennstoff die Schmelzstücke nahezu gleichmäßig durchdringen und die Schmelzmaterialien durch den Ofen fast gleiche Dichtigkeit haben, was ihre Reducirbarkeit begünstigt und vortheilhaft auf Ofengang und Dauer der Schmelzcampagnen wirkt. Der Zweck ist erreicht durch steilere Stellung des Schachtes, gleichzeitiges Vorschieben gegen die thätige Säule und durch Beschränkung der Kohlensack- und Rastweiten. Die erforderlichen Modificationen an dieser Normalform werden einmal bedingt durch die Qualität des zu erzeugenden Roheisens (graues, melirtes, weißes) und erweitert oder verengert man dem entsprechend nur das Gestell; ferner durch die Beschaffenheit des Brennmaterials (Holzkohlen, Kohks, Steinkohlen). Holzkohlenöfen sind wegen Fragilität der Kohlen weniger hoch, erfordern bei deren leichterer Verbrennlichkeit geringere Windpressung und in Folge dessen muß zur Erzielung der erforderlichen Temperatur das Gestell enger zusammengezogen werden. Dieser minderen Ofenhöhe und Weite des Gestells entsprechend müssen auch die Querdimensionen verringert werden, zumal die Holzkohlenöfen nur selten als Massenerzeuger (Blauöfen) auftreten. Kohksöfen erfordern wegen minder rasch reducirender Gase einen größeren Reductionsraum als Holzkohlenöfen; ihre mindere Fragilität läßt größere Ofenhöhen zu, die Schwerverbrennlichkeit erfordert stärker gepreßten Wind, so daß das Gestell erweitert werden muß, was auch, sowie eine Erweiterung der Querdimensionen die meist erzielte Massenproduction nöthig macht. Steinkohlenöfen bedürfen bei sonst fast gleichen Dimensionen mit Kohksöfen eines erweiterten Vorbereitungsraumes, weil in diesen die Verkohkung verlegt ist.

Nach diesen Grundsätzen giebt Stahlschmidt z. B. den Oefen für weißes Roheisen nachstehende Dimensionen:

	Kohkshohöfen.	Steinkohlenöfen.	Holzkohlenöfen.
Ganze Höhe H	48 Fuß rheinl.	48 Fuß rheinl.	36 Fuß rheinl.
Schachthöhe $lk = kv$	24 „ „	24 „ „	18 „ „
Schachtweite oben ab	9 „ „	10 „ „	6 „ „
„ unten cd	11¼ „ „	12½ „ „	7½ „ „
Neigung des Schachtes gegen die Verticalachse	2° 40′ 50″	2° 59′ 8″	2° 23′ 17″
Gestellhöhe $mv = ki$	6⅔ Fuß rheinl.	6¼ Fuß rheinl.	5 Fuß rheinl.
Kohlensackweite hf	13⅛ „ „	14½ „ „	9⅜ „ „
Größte Gestellweite $= 2mn$	5 „ „	5 „ „	3¾ „ „
Rastwinkel	62½°	61°	64°

Volume der Ofentheile:

	Kohkshohöfen.		Steinkohlenöfen.		Holzkohlenöfen.	
Schacht	1862,06 Cbf.	53,0 Proc.	2394,19 Cbf.	54,4 Proc.	647,15 Cbf.	49,7 Proc.
Kohlensack und Rast	1546,24 „	44,0 „	1888,27 „	43,6 „	605,08 „	46,5 „
Gestell	104,60 „	3,0 „	117,54 „	2,7 „	49,55 „	3,8 „
	3512,90 Cbf.	100 Proc.	4400,00 Cbf.	100 Proc.	1301,78 Cbf.	100 Proc.

Die Gestelle fassen nach der Proportion 5 : 4 : 3:

	Kohkshohöfen.	Steinkohlenöfen.	Holzkohlenöfen.
Für weißes Roheisen	104,60 Cbf.	117,54 Cbf.	49,55 Cbf.
„ melirtes „	84,95 „	95,74 „	30,64 „
„ graues „	63,71 „	71,81 „	29,73 „

Die Stahlschmidt'schen Kohks- und Steinkohlenöfen haben bei 24 bis 38 Proc. geringerer Capacität als westphälische, schottische und englische Oefen dieselbe Productionsfähigkeit; dagegen fassen die neuen Holzkohlenöfen 12 bis 30 Proc. productive Räume mehr als die gebräuchlichen Oefen dieser Art.

Neuere schwedische Holzkohlenöfen, Fig. 444, ganze Höhe 40 Fuß, Höhe des Kohlensacks über

dem Boden 14 Fuß 6 Zoll, Kohlensackweite 8 Fuß, Gichtweite 5 Fuß 6 Zoll, untere Weite 2 Fuß; bei 5 Fuß 10 Zoll Höhe 6 Fuß Weite. Fig. 445, ganze Höhe 42 Fuß, Kohlensackhöhe 14 Fuß, Kohlensackweite

Fig. 444.

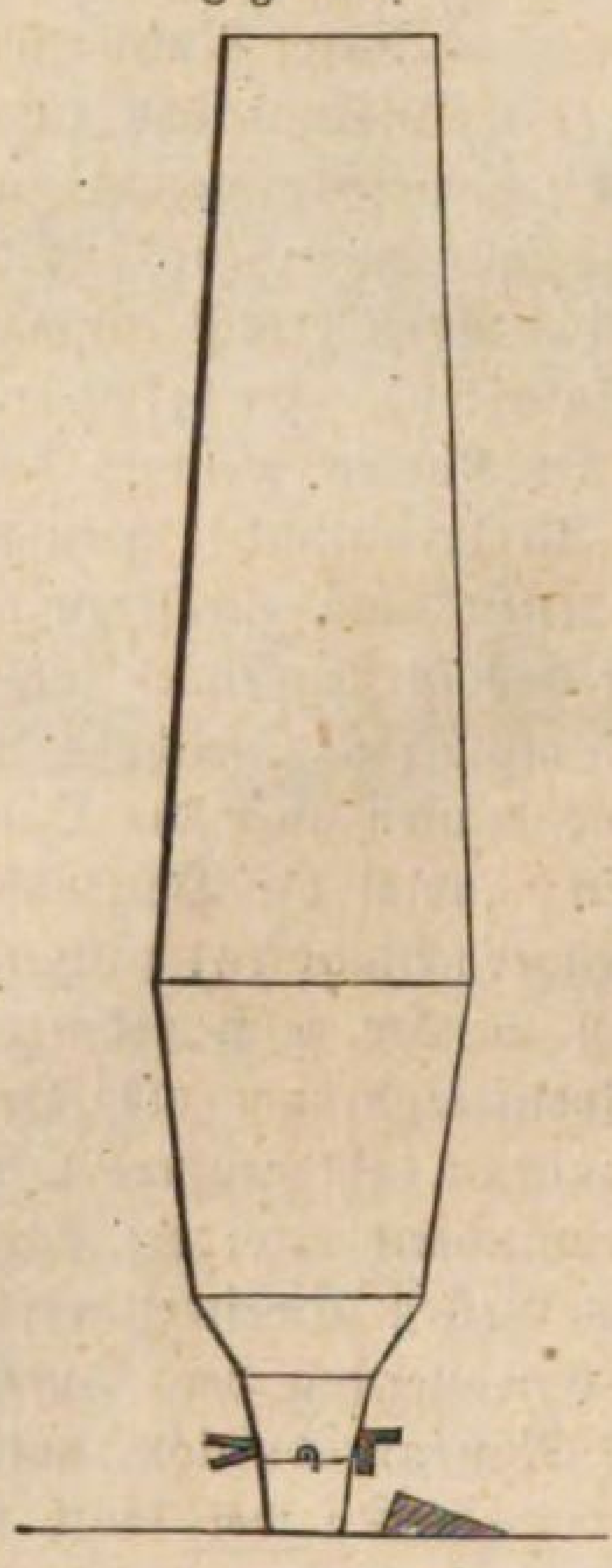
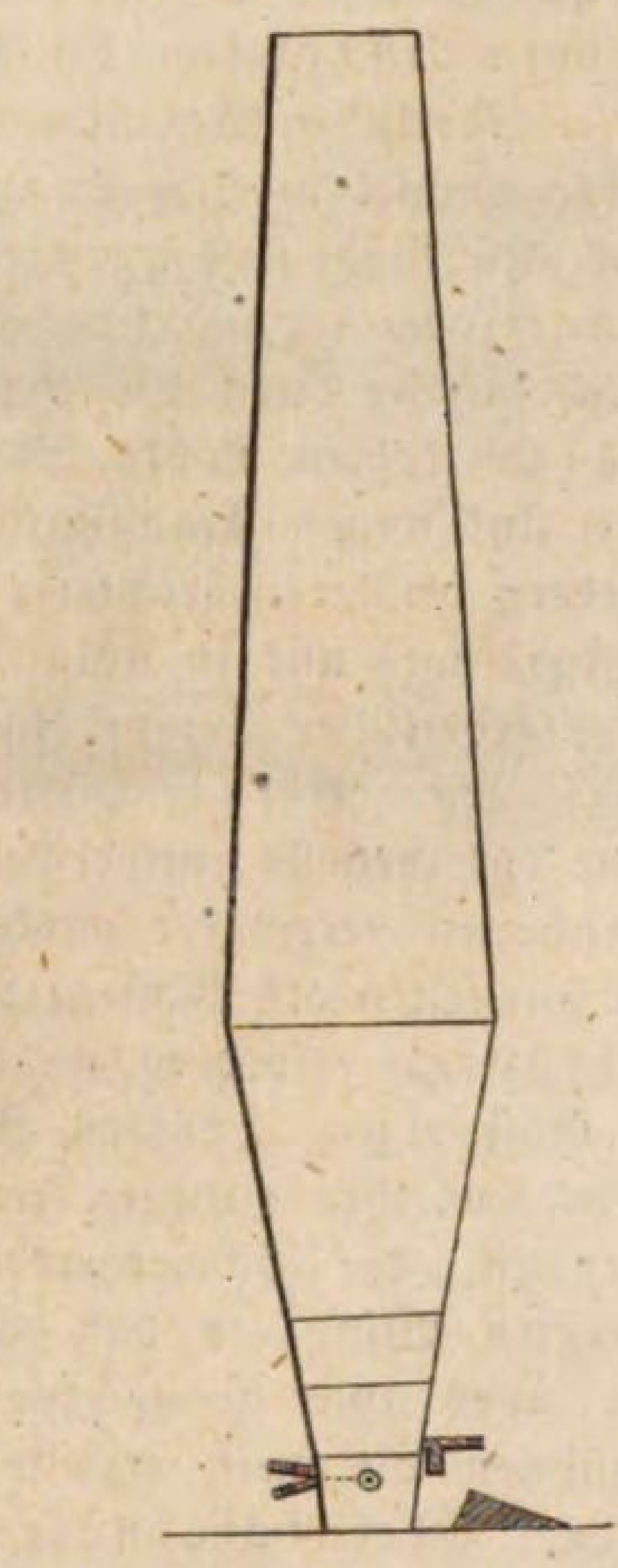


Fig. 445.



7 Fuß 6 Zoll, Gichtweite 4 Fuß, untere Weite 2 Fuß 6 Zoll. Fig. 446, ganze Höhe 33 Fuß 7 Zoll, Kohlensackhöhe 11 Fuß 1 Zoll, Kohlensackweite 8 Fuß, Gichtweite 6 Fuß, untere Weite 2 Fuß 10 Zoll. Fig.

Fig. 446.

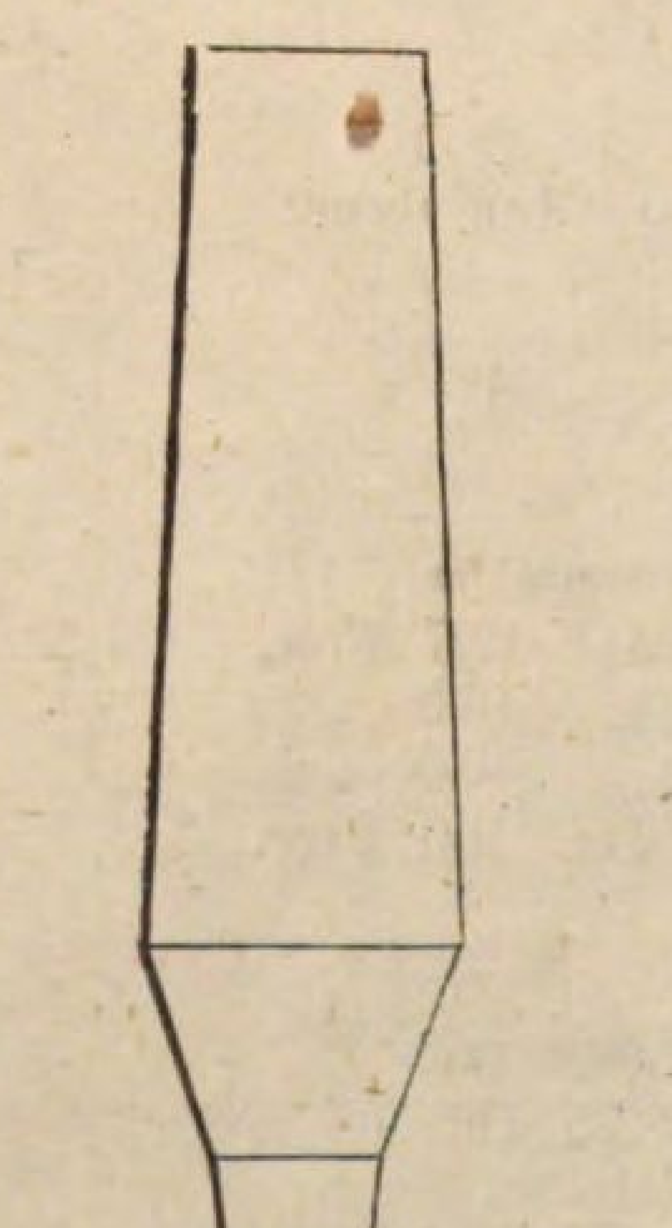
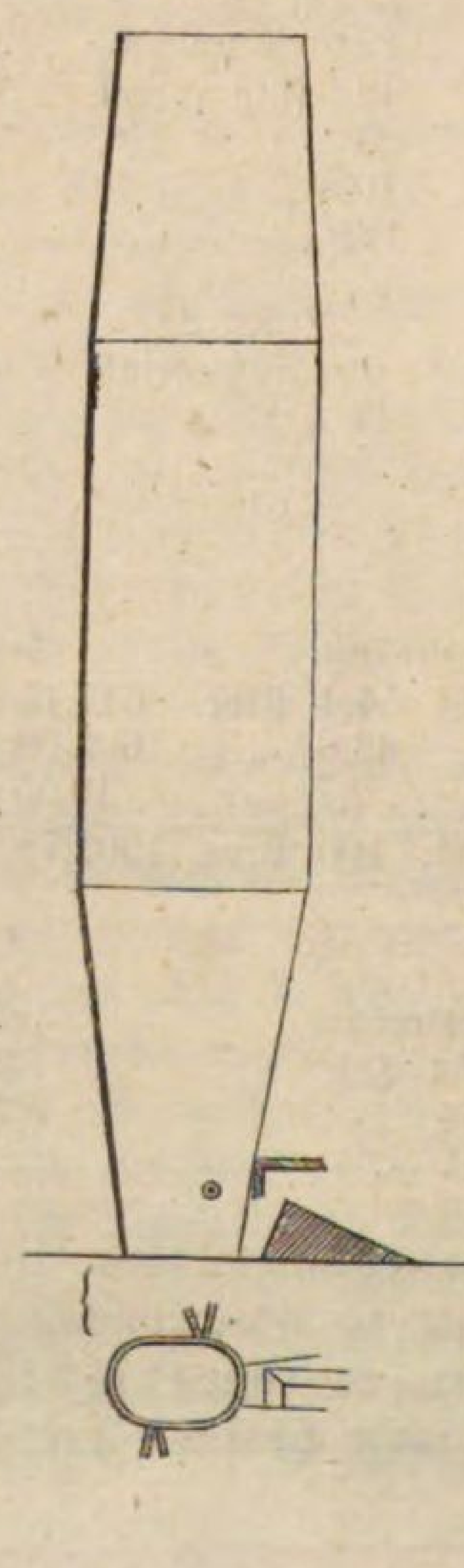


Fig. 447.



447, ganze Höhe 40 Fuß, Höhe des oberen Kegels 10 Fuß 9 Zoll, des unteren 12 Fuß, des Cylinders 18

Fig. 448.

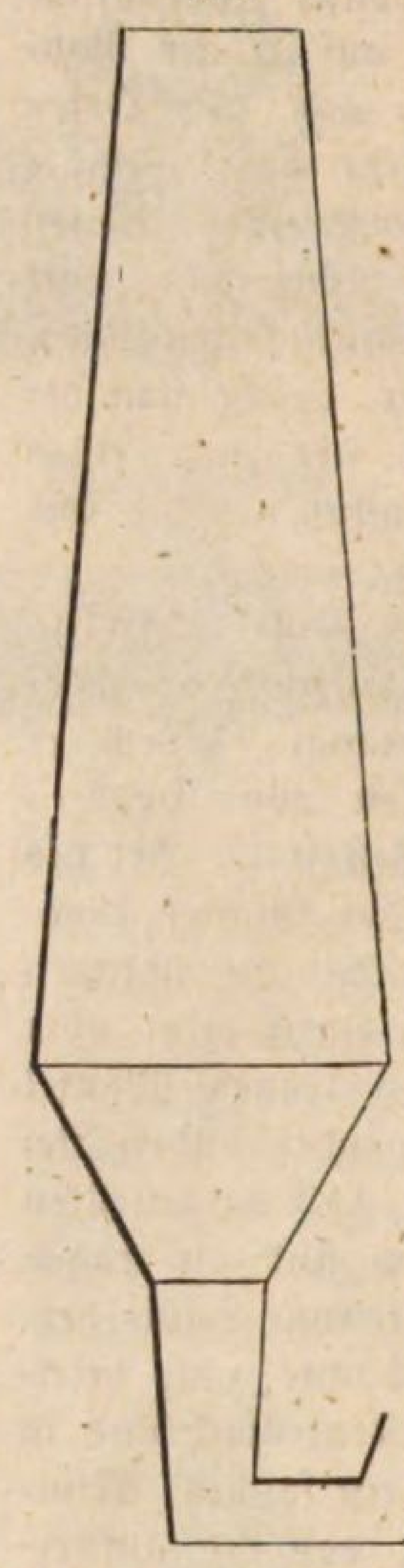
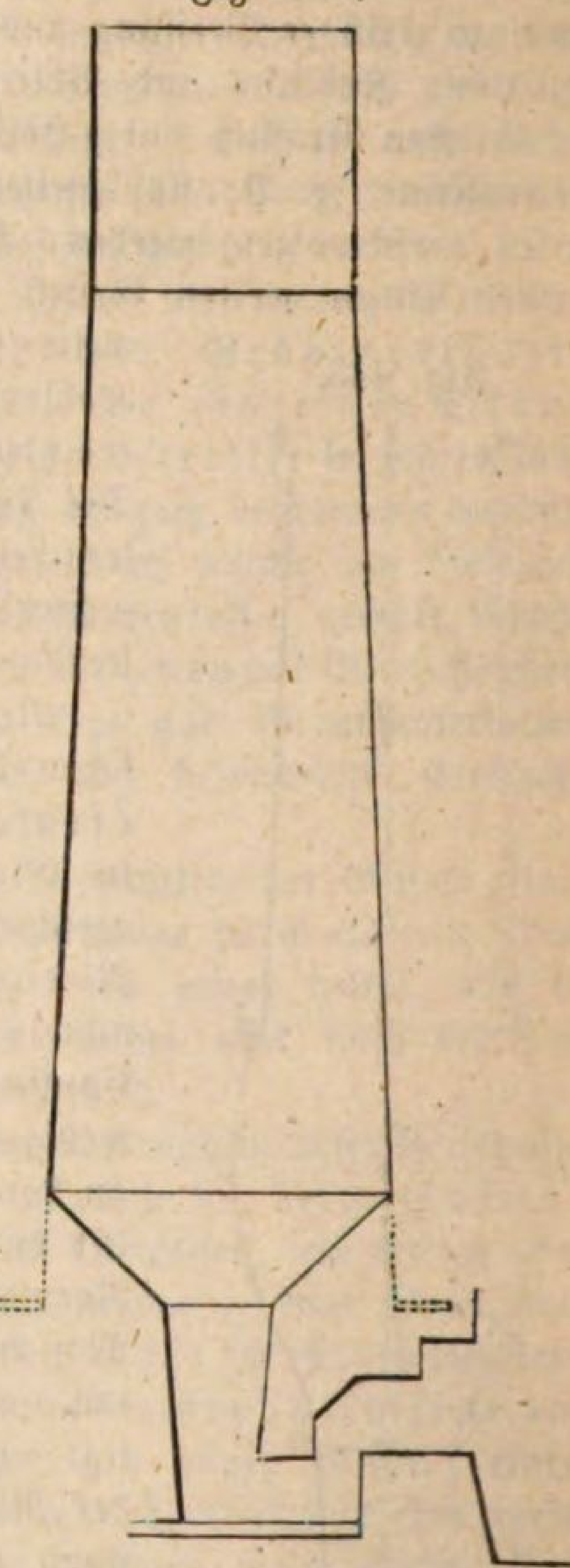
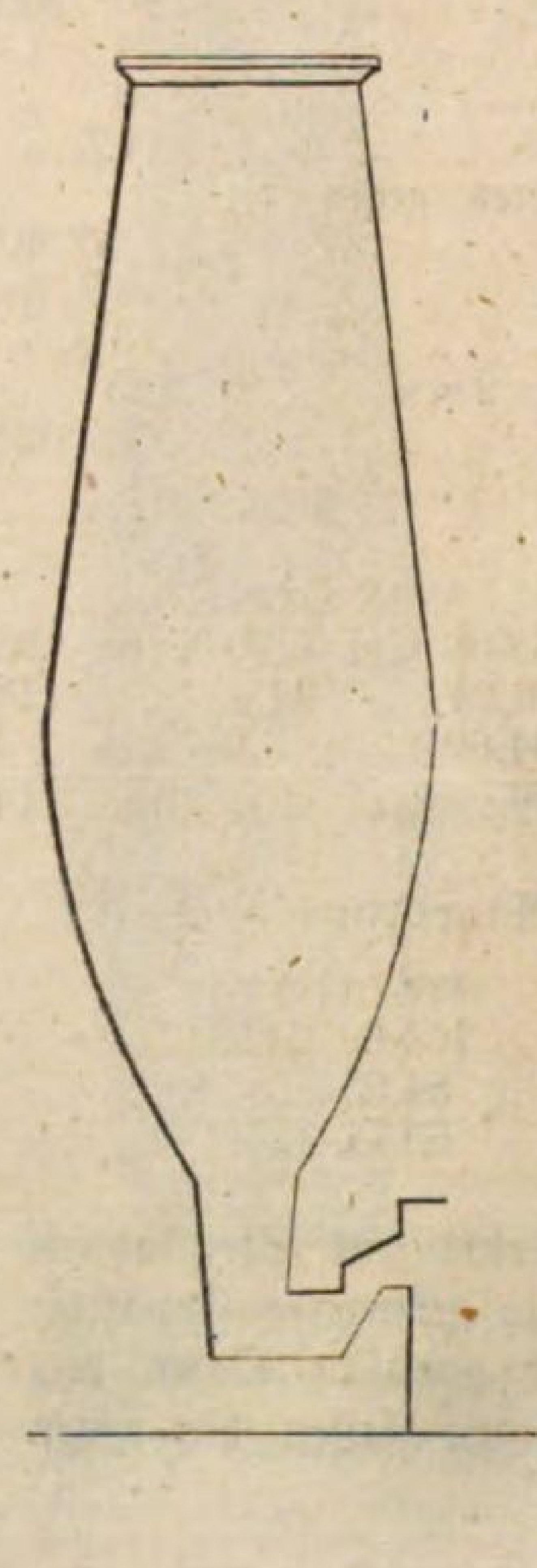


Fig. 449.



Fuß, Weite oben 5 Fuß 6 Zoll, mitten 7 Fuß 6 Zoll, unten 2 Fuß 6 Zoll schwedisch. *Schlesischer Holzkohlenofen*, Fig. 448, ganze Höhe 29 Fuß 6 Zoll, Gestellhöhe 5 Fuß 3 Zoll, Rast 3 Fuß 11 Zoll, Weite oben 3 Fuß 6 Zoll, im Kohlensack 6 Fuß 9 Zoll, oben im Gestell 2 Fuß 3 Zoll, unten 1 Fuß 6 Zoll. *Harzer Holzkohlenofen*, Fig. 449, ganze Höhe 34 Fuß, Gestellhöhe 5 Fuß, Rasthöhe 2 Fuß 6 Zoll, Weite oben 6 Fuß, Kohlensackweite 7 Fuß, obere Gestellweite 2 Fuß 6 Zoll, untere Gestellweite 1 Fuß 8 Zoll Weite im Vorheerd 1 Fuß 4 Zoll. *Belgischer Kohksofen*, Fig. 450, ganze Höhe 50 Fuß, größte Weite auf 22 Fuß 2 Zoll = 15 Fuß, Weite oben 9 Fuß, Weite oben im Gestell 4 Fuß $2\frac{1}{2}$ Zoll, unten 3 Fuß. *Englischer Steinkohlenofen*, Fig. 451, ganze Höhe 50 Fuß $6\frac{1}{2}$ Zoll, Gestellhöhe 4 Fuß $10\frac{1}{4}$ Zoll,

Fig. 450.



Höhe vom Gestell bis zum Kohlensack 12 Fuß 7 1/2 Zoll, Höhe des Cylinders 9 Fuß 8 1/3 Zoll, Weite oben 11 Fuß 8 Zoll, mitten 19 Fuß 6 Zoll, unten 4 Fuß 10 1/2 Zoll. **Französischer Kohkshohofen**, Fig. 452,

Fig. 451.

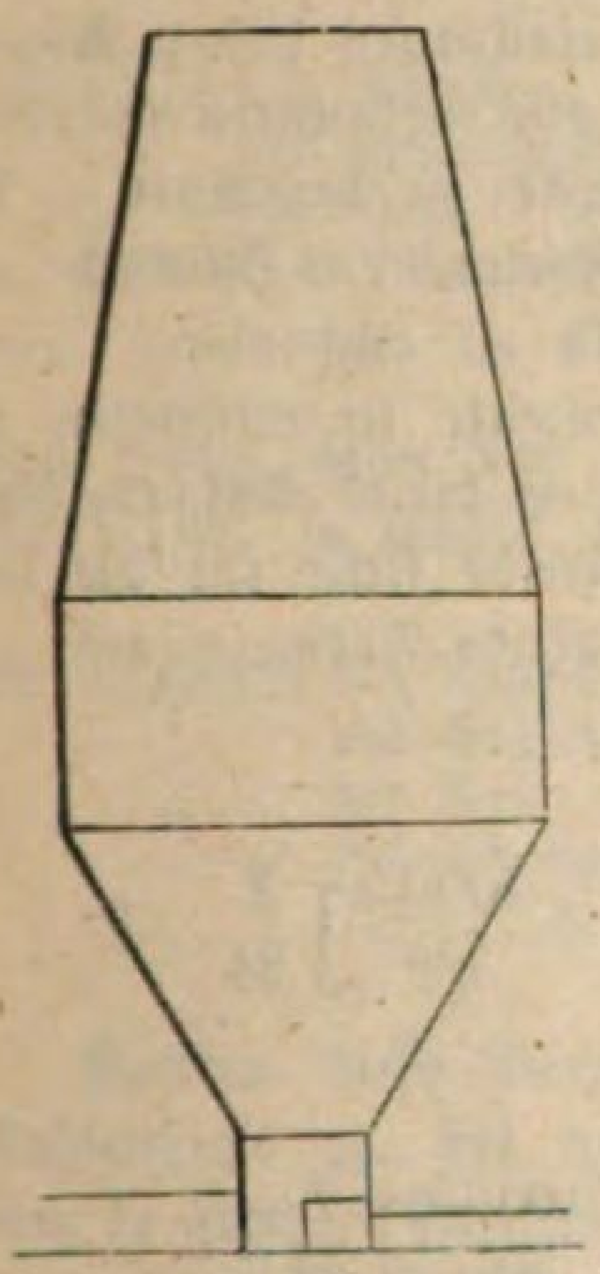
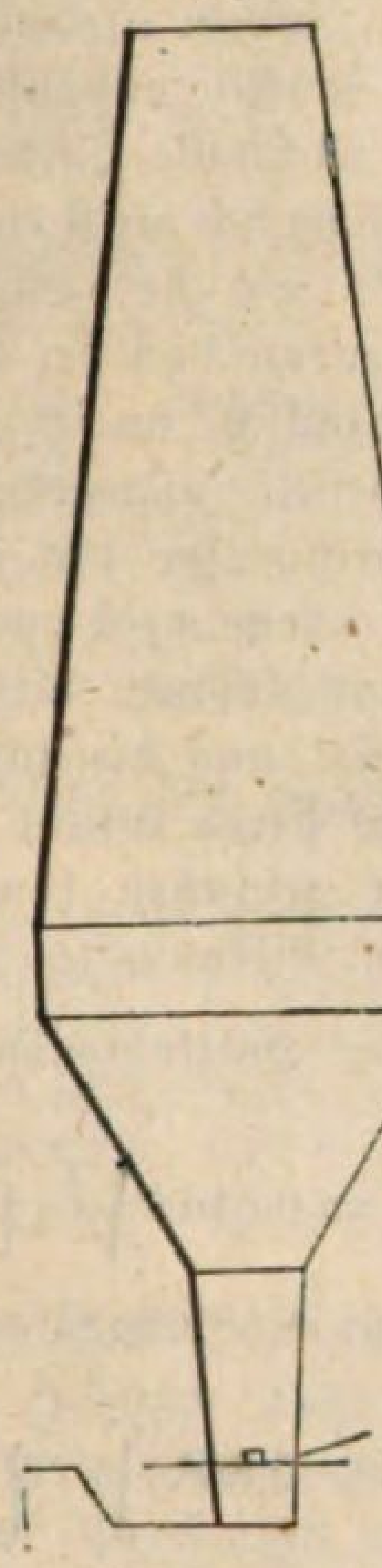


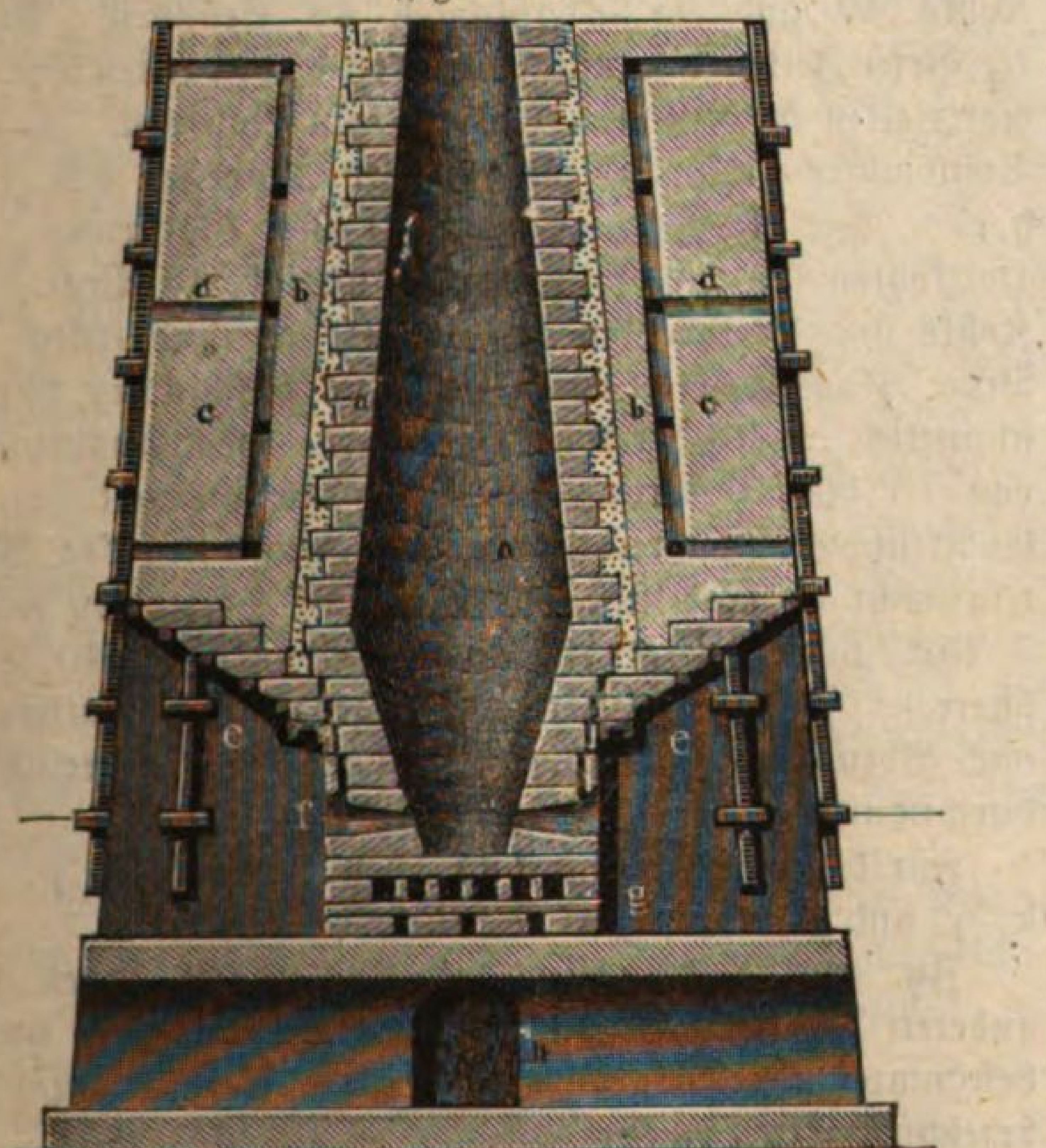
Fig. 452.



ganze Höhe 52 Fuß 3 Zoll, Gestellhöhe 8 Fuß 11 Zoll, Rasthöhe von der Sohle ab 17 Fuß 6 1/4 Zoll, Höhe des Cylinders 3 Fuß 5 3/4 Zoll, Weite oben 6 Fuß 4 1/2 Zoll, mitten 14 Fuß 4 Zoll, Weite im Gestell oben 4 Fuß 1 1/2 Zoll, unten 2 Fuß 10 Zoll.

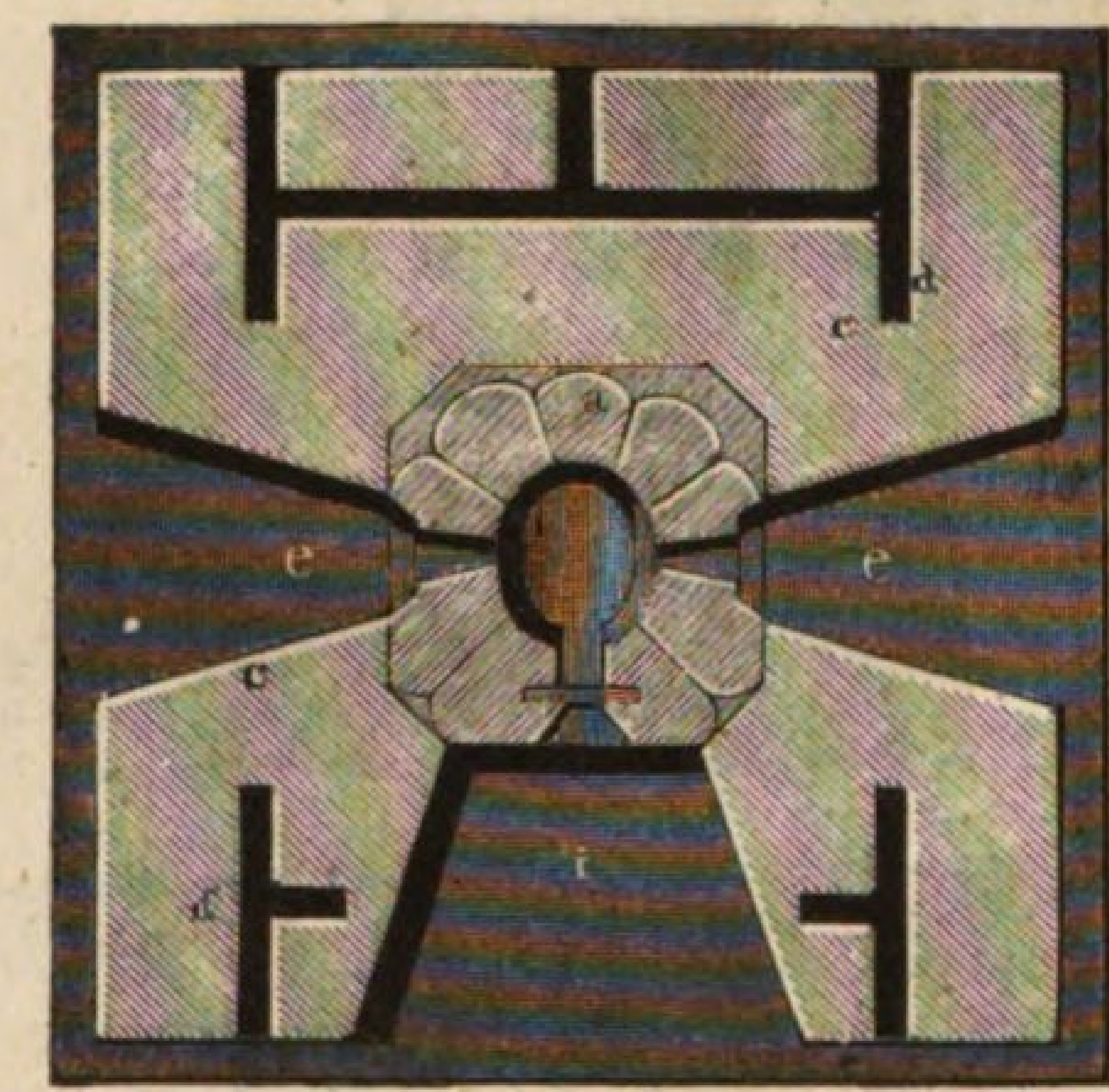
Bei der eben angegebenen allgemeinen Gestalt mit nach oben und unten verminderter Weite findet beim Niedergang der Gichten eine Auflockerung Statt, wo-

Fig. 453.



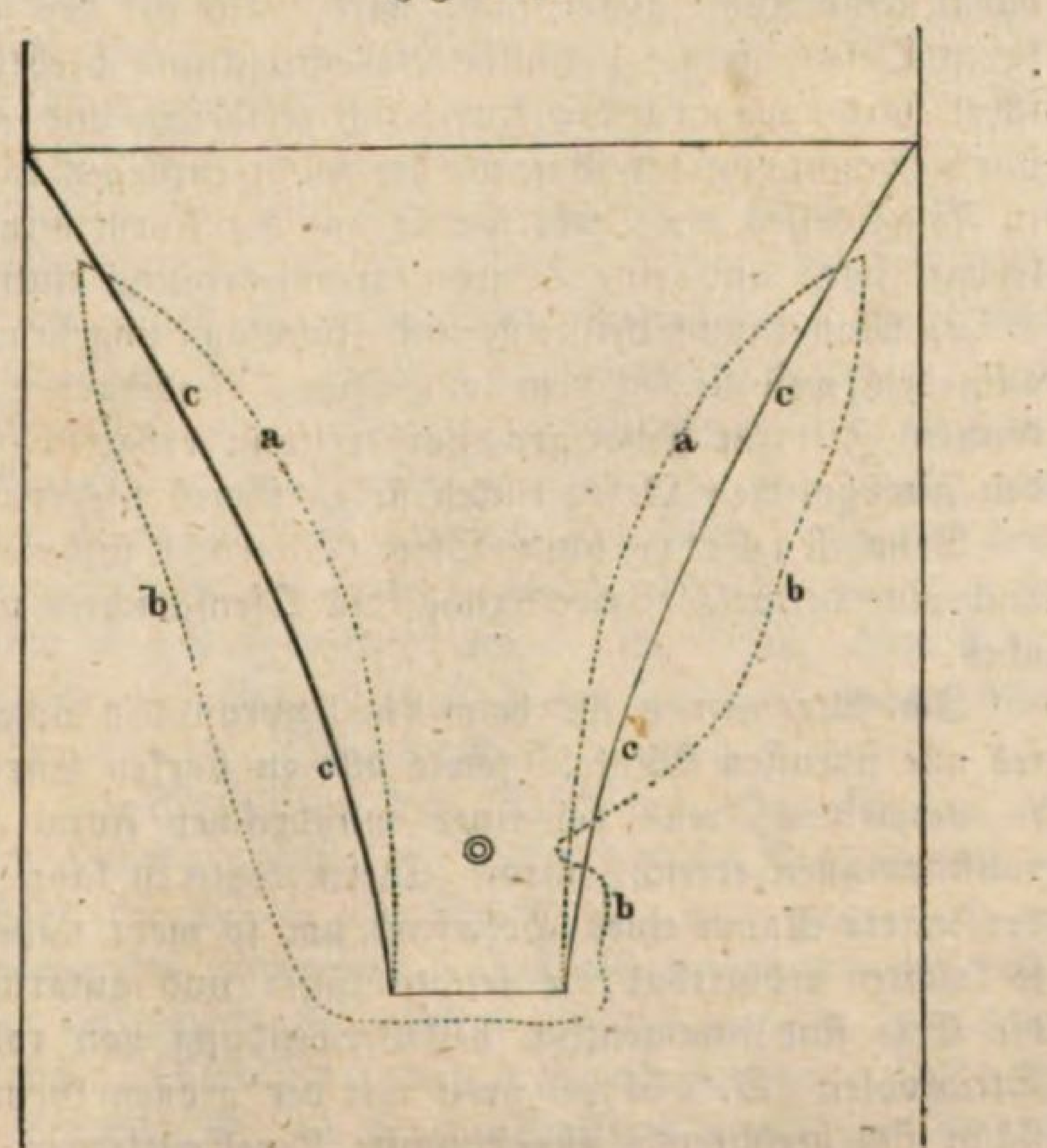
durch das gleichförmige Aufsteigen der reducirten Gase befördert und die Hitze zusammengehalten wird. Durch Zusammenziehung des Schmelzraumes steigert man die Hitze so, daß eine Kohlung und Schmelzung des Eisens, sowie ein Flüssigwerden der Schlacke erreicht wird. Von den Oefen mit scharf hervortretenden, flachen Rasten (Fig. 449, Oberharzer Ofen) geht man immer mehr ab, weil dieselben durch Ansätze bald verschwinden und eine unregelmäßige Ofenform veranlassen, und nähert sich, z. B. in Schweden, am Harz, der sehr zweckmäßigen Form der innerösterreichischen **Blauöfen** (Fig. 453 und 454; *a* Kernschacht, *b* Füllung, *c* Rauhge-

Fig. 454.



mäuer, *d* Abzüge, *e* Formgewölbe, *f* Form, *g* Sohlstein, *h* Kreuzgewölbe, *i* Arbeitsgewölbe) von den verschiedensten Dimensionen. Ein dieser Art ähnlich zugestellter Ofen zur Altenauer Hütte am Harze hat im Vergleich mit der früheren Rastconstruction ein größeres Ausbringen bei Brennmaterialersparung gewährt (Fig. 455). *a* Frühere Massenzustellung, *b* Gestell nach dem

Fig. 455.



Ausblasen, *c* neue Massenzustellung. Die Rast hatte früher circa 45°, jetzt 60° Neigung. Bei strengflüssigeren Erzen und schwer zerstörbarem Brennmaterial hat sich die den englischen und schottischen Oefen (Fig. 451) entlehnte Form, zwei abgestumpfte Kegel mit einem Cylinder verbunden, z. B. in Schweden, bewährt (Fig. 447). Man giebt dem cylindrischen Kohlensack in der Regel $^1/_3$ des größten Ofendurchmessers zur Höhe.

Fig. 456.



Eine wesentliche Abänderung in der Gestalt der Hohöfen schlägt Truran vor; von der Rast aus ist der Ofen nach oben cylindrisch oder erweitert sich (Fig. 456). Diese Ofenconstruction soll nachstehende Vortheile gewähren:

a) Bei dem geringeren Zuge, mit dem die Gase ausströmen, zieht sich die Hitze weniger nach oben und es verbrennt weniger Brennmaterial unnütz.

b) Es lassen sich rohe Brennmaterialien (Steinkohlen in Stücken und als Klein, gepreßter Torf ꝛc.) mit mehr Vortheil anwenden, weil sie in Folge der geringeren Temperatur an der Gicht und des langsameren Niedergehens der Gichten ganz allmälig verkohlen, dadurch mehr Kohle ausgebracht wird, als bei den anderen Oefen, keine zu rapide Gasentwicklung herbeigeführt wird, wodurch die Kohle sich zertheilen und eine starke Spannung der Gase an der Gicht entstehen kann, in Folge dessen die Verbrennung vor der Form minder lebhaft wird und eine Temperaturerniedrigung eintritt.

c) Man kann Eisensteine und Zuschläge ungebrannt aufgeben, weil sie bei dem langsameren Niedergehen der Gichten Zeit zur gehörigen Vorbereitung erhalten; bei den gewöhnlichen Oefen rücken sie zu schnell nieder.

Beim Rachette'schen Ofen (S. 181) findet sich auch eine derartige Erweiterung des Ofenschachtes nach oben.

Im Allgemeinen sind beim Längenprofil des Schachtes alle schroffen Winkel, sowie alle zu starken Curven zu vermeiden, was bei einer cylindrischen Form am vollständigsten erreicht wird. Dieser letzteren kann sich der innere Raum eines Hohofens um so mehr nähern, je leichter reducirbar, je leichtflüssiger und gutartiger die Erze sind, namentlich bei Verwendung von rohen Steinkohlen (S. 171). Zwei mit der großen Grundfläche sich berührende abgestumpfte Kegel entfernen sich nur wenig von der Cylindergestalt, wodurch ein regelmäßiger Niedergang der Gichten veranlaßt wird. Zu flache Rasten, wie sie z. B. am Harze früher üblich waren bei strengflüssigen und schwerreducirbaren Erzen, veranlassen bald eine Aenderung des inneren Profils des Schachtes, derselbe nimmt mehr eine cylindrische Form an, indem in den Ecken des Kohlensacks sich verschlackte Massen anhäufen.

Die wichtigste Ofendimension, nach welcher die anderen Maße sich meist richten, ist die **Weite des Kohlensacks** und sie hängt bei gegebenem Brennmaterial und Eisenerze von der Größe der Production ab.

Französische und deutsche Metallurgen haben Regeln und Formeln angegeben, um aus bekannten Factoren den Durchmesser des Kohlensacks zu berechnen. Es wurden jedoch meist zu wenig Factoren in Rücksicht gezogen und dadurch diese Regeln zu allgemein. Lindauer hat nun diejenigen Elemente zu erforschen gesucht, auf deren Grund die Lösung dieser Aufgabe vollständiger geschehen kann. Derselbe stellt für die verschiedenen Brennmaterialien folgende Formeln auf:

a) für Holzkohlenöfen:

$$D = 0{,}8448 \sqrt[3]{\left[\frac{k}{100\gamma'} + \frac{100+c}{q'\gamma}\right] \frac{Z}{24} \cdot E}$$

b) für Kohkshohöfen:

$$D = 0{,}8883 \sqrt[3]{\left[\frac{k}{100\gamma'} + \frac{100+c}{q'\gamma}\right] \frac{Z}{24} \cdot E}$$

c) für Steinkohlenhohöfen:

$$D = 0{,}9728 \sqrt[3]{\left[\frac{k}{100\gamma'} + \frac{100+c}{q'\gamma}\right] \frac{Z}{24} \cdot E}$$

In diesen Formeln bezeichnet D den gesuchten Durchmesser des Kohlensacks. E die Roheisenerzeugung in 24 Stunden in Pfunden. Z die Gichtenzeit in Stunden, binnen welcher die Gichten durch den Ofen gehen. Dieselbe beträgt durchschnittlich für Holzkohlen 16, für Kohks 40 und für Steinkohlen 48 Stunden. Etwa $^3/_4$ dieser Zeiten begünstigen bei den beiden ersten Brennmaterialien die Bildung von weißem Roheisen. *k* den Brennmaterialaufwand für 100 Pfd. Roheisen (S. 166 ff.). *c* den Kalkzuschlag zu 100 Pfd. Gattirung, bei Holzkohlen 10 bis 20, durchschnittlich 15 Proc., bei Kohks und Steinkohlen 30 bis 40, durchschnittlich 35 Proc. γ das Gewicht von 1 Cubikfuß Beschickung, durchschnittlich = 90 Pfd. bei Erzen mit einem Ausbringen von 20 bis 40 Proc. Eisen. γ' das Gewicht von 1 Cubikfuß Brennmaterial, oder bei gemischtem das Mittelgewicht (1 Cubikfuß österr. weiche Holzkohlen wiegt 7 Pfd., harte 12, Kohks 20 und Steinkohlen 40 Pfd. österr.). q' den mittleren Eisengehalt der Gattirung nach Abzug des stets unvermeidlichen Schmelzverlustes, durchschnittlich 30 Proc.

Für die Praxis genügt es, den Größen Z, γ, γ', k, q' und c die obigen Mittelwerthe beizulegen.

Zu dem Durchmesser des Kohlensacks stehen die anderen Dimensionen des Hohofens gewöhnlich in einem bestimmten Verhältniß. Als mittlere Verhältnißzahlen bezeichnet Lindauer:

	Holzkohlen.	Kohks.	Steinkohlen.
Durchmesser der Gicht	0,400D	0,500D	0,600D
„ oben im Gestell	0,350 „	0,250 „	0,250 „
„ zwischen den Formen	0,250 „	0,210 „	0,250 „
Höhe des ganzen Gestells	0,740 „	0,667 „	0,250 „
„ „ Obergestells	0,490 „	0,457 „	0,146 „
„ „ Kohlensacks	0,292 „	0,113 „	0,506 „
„ der Rast	0,464 „	0,842 „	0,644 „
„ des Schachtes	3,004 „	2,378 „	1,200 „
Ganze Ofenhöhe	4,500 „	4,000 „	2,600 „
Rastwinkel	55°	65°	60°

Der Inhalt J für die einzelnen Ofentheile ergiebt sich aus diesen Verhältnißzahlen wie folgt:

	Holzkohlen.	Kohks.	Steinkohlen.
Capacität des Schachtes	1,2270 D^3	1,0890 D^3	0,6158 D^3
„ des Kohlensacks	0,2293 „	0,0890 „	0,3972 „
„ der Rast	0,1789 „	0,2298 „	0,0659 „
„ des Obergestells	0,0350 „	0,0190 „	0,0072 „
	$J = 1,6702 D^3$	1,4268 D^3	1,0861 D^3

oder wenn man den Rauminhalt des ganzen Ofens = 1 setzt, so erhält man

	Holzkohlen.	Kohks.	Steinkohlen.
die Capacität des Schachtes	0,4347J	0,7633J	0,5670J
„ „ des Kohlensacks	0,1373 „	0,0624 „	0,3658 „
„ „ der Rast	0,1071 „	0,1611 „	0,0606 „
„ „ des Obergestells	0,0209 „	0,0132 „	0,0066 „
	1,0000	1,0000	1,0000

Sollten diese Berechnungen des Durchmessers des Kohlensacks ꝛc. bei einzelnen Hohöfen Differenzen geben, so können dieselben ihren Grund darin haben, daß ungewöhnliche Luftmengen oder Pressungen angewandt wurden, woraus andere als die angenommenen Gichtenzeiten erfolgten, daß sehr gutartige Beschickungen verschmolzen wurden, welche die Erzeugung eines grauen Roheisens besonders erleichtern, u. dgl. m.

Ein wichtiger, neuerer Fortschritt im Eisenhüttenwesen ist die vielfach vorgenommene und mit einer Brennmaterialersparung und vergrößerten Production verbundene Erweiterung der Oefen, wodurch weniger die Ofenhöhe als die Weite alterirt ist. Weshalb Steinkohlen- und Kohkshohöfen größer sein müssen, als Holzkohlenhohöfen, ist bereits (S. 171) angeführt. Holzkohlenöfen von etwa 30 Fuß Höhe und 8 Fuß Kohlensackweite haben eine Capacität von etwa 700 bis 800 Cubikfuß; Kohksöfen von 40 Fuß Höhe und 10 bis 11 Fuß Kohlensackdurchmesser eine solche von 1500 bis 2000 Cubikfuß; Anthracithohöfen von 48 bis 50 Fuß Höhe mit 13 bis 14 Fuß Kohlensackweite durchschnittlich eine solche von 3500 bis 4000 Cubikfuß.

Die **Weite des Kohlensacks** beträgt meist 0,2 bis 0,3 der Schachthöhe, bei einigen englischen Kohkshohöfen 0,33 und darüber; sie schwankt bei Holzkohlenöfen meist zwischen 5 bis 8 Fuß, fällt zuweilen auf 3 Fuß (bei schwedischen Oefen) und steigt bis 14 Fuß (bei russischen Oefen); bei Kohksöfen beträgt dieselbe 10 bis 14 Fuß, fällt auch wohl bis 8 Fuß und steigt bei Steinkohlenöfen auf 19 Fuß.

Die **Höhe des Kohlensacks** über dem Bodenstein ist = 0,25 — 0,33 — 0,40 der Schachthöhe, je nach der Reducirbarkeit und Schmelzbarkeit der Erze. Je leichter reducirbar, um so höher kann man denselben legen, während man ihn bei leichtschmelzigen tiefer legt, als bei strengflüssigen, damit erstere nicht zu früh schmelzen.

In den 50 bis 60 Fuß hohen Kohks- und Anthracithohöfen liegt der Kohlensack nicht höher, als in Oefen von 40 bis 45 Fuß Höhe, weil der obere Theil der ersteren nur zur Vorbereitung dient.

Die **ganze Ofenhöhe** richtet sich hauptsächlich nach der Beschaffenheit des angewandten Brennmaterials. Je dichter dieses ist, desto stärker muß die Windpressung sein; damit wächst die Höhe der Temperatur der aufsteigenden Gasarten und die Ausnutzung derselben kann nur bei höheren Oefen hinreichend stattfinden. Aus diesem Grunde giebt man den Kohks- und Steinkohlenöfen eine größere Höhe als den Holzkohlenöfen. Die Zerdrückbarkeit des Brennmaterials und der verminderte Gasabzug setzen der Höhe der Oefen Grenzen. Bei Holzkohlen pflegt die Höhe das 3 ½- bis 5-fache von dem Kohlensackdurchmesser zu betragen (26 bis 34 Fuß gewöhnlich, bei steyerschen Blauöfen bis 40 und bei russischen Hohöfen bis 49 Fuß), bei Kohksöfen das 3- bis 4-fache der Weite (meist 40 bis 45, seltener bis 60 Fuß und mehr, wie bei einem 75 Fuß hohen Ofen auf Volckow und Vaug's Works. In den hohen Oefen benutzt man den oberen Theil des Schachtes als Röstraum und giebt die Erze roh auf, was zwar hinsichtlich der Brennmaterialersparung nützlich, allein hinsichtlich der Erreichung des Röstzweckes unvortheilhaft ist. Eine Schachthöhe bis 40 Fuß für Holzkohlen und bis 50 Fuß für Kohks dürfte in allen Fällen genügen.

Die **Weite der Gicht** wird zu 0,4 bis 0,5 des Kohlensackdurchmessers, also zu 0,08 bis 0,15 der Schachthöhe angenommen, sie schwankt bei Holzkohlenöfen zwischen 2 bis 7 Fuß, gewöhnlich zwischen 3 bis 5 Fuß; bei Kohksöfen zwischen 10 bis 15 Fuß. Ist die Gicht im Verhältniß zum Kohlensack zu eng, so lockern sich die Schichten bei unregelmäßigerem Niedergang im Ofen in der Weise ungünstig auf, daß Brennmaterial und Beschickung an den Ofenwänden lockerer liegt, als in der Mitte. Die aufsteigenden Gase finden danach an den Ofenwänden den geringsten Widerstand, treten hier meist in die Höhe und bereiten so das Schmelzgut ungleichmäßig vor. Nur bei kleinerem Korn oder pulverförmiger Beschaffenheit des Erzes (mulmiger Brauneisenstein in Oberschlesien) dient eine engere Gicht wenigstens etwas zur Auflockerung, ohne jedoch dem Uebelstande einer unregelmäßigen Vorbereitung abzuhelfen. Für Erze von gröberem, gleichmäßigem Korn würde hinsichtlich der gleichmäßigen Auflockerung der Erze eine cylindrische Schachtform die beste sein, welche bei gleicher Capacität eine geringere Wandfläche als ein conischer Schacht hat, wenn dadurch nicht die Pressung der Gase zu sehr vermindert würde (S. 185). Von **Truran's** und **Rachette's** Oefen mit sehr weiter Gicht war oben (S. 191) die Rede.

Die **Neigung der Rast** hat einen Einfluß auf den Hohofenproceß. Je steiler dieselbe ist, desto rascher rücken die Gichten ins Gestell ein, und zwar auch um so weniger vorbereitet. Deshalb eignen sich steile Rasten mit erweitertem Gestell zunächst nur für leicht reducirbare, leichtflüssige Erze. Spatheisensteine, Sphärosiderite und manche Brauneisensteine verschmilzt man in

Blauöfen, bei denen die Rast ins Gestell sich verläuft. Bei zu flachen Rasten tritt zwar eine bessere Vorbereitung des Erzes und in Folge dessen eine Brennmaterialersparung ein, aber ein Theil der Beschickung bleibt gern todt auf der Rast ruhen und nur nach der Mitte zu rücken die Gichten lebhafter ins Gestell ein.

Da wegen der schwereren Verbrennlichkeit der Kohks der Gichtenwechsel in Kohkshohöfen langsamer stattfindet, als in Holzkohlenöfen, so giebt man ersteren einen größeren Rastwinkel (bis 60° und darüber), als letzteren, ohne die gehörige Vorbereitung der Beschickung zu beeinträchtigen.

Durch die Beobachtung der Form ausgeblasener Hohöfen gelangt man oft zu einer zweckmäßigen Ofenconstruction. Leichtreducirbare und leichtflüssige Erze erfordern eine niedrigere Rast als strengflüssige.

Die Dimensionen des Gestells, dessen horizontaler Durchschnitt quadratisch oder kreisrund, seltener oblong ist, müssen sich nach der Beschaffenheit des darzustellenden Roheisens, des Brennmaterials, der Beschickung richten, sowie auch nach der Menge, Pressung und Temperatur der Gebläseluft, nach der Feuerfestigkeit des Baumaterials und nach anderen Umständen. Zur Production von grauem Roheisen ist ein enges, hohes Gestell, bei harten und dichten Kohlen ein höheres und weiteres Gestell, als bei leichten Kohlen, bei strengflüssigen Erzen ein höheres, engeres Gestell, als bei leichtflüssigen erforderlich. Letztere verlangen, wenn man sie auf weißes Eisen verschmelzen will, ein niedrigeres weites Gestell. Soll aus leichtflüssigen Eisensteinen, z. B. dem westphälischen Blackband, graues Roheisen erzeugt werden, so muß man ein weites Gestell mit gehöriger Vertheilung des Windes durch mehrere Formen anwenden. Bei engem, hohem Gestell erfolgt weißes Eisen, indem die in demselben erzeugten heißen Gase rasch aufsteigen und den Eisenstein theilweise vor seiner Reduction zum Sintern bringen. Je zerreiblicher und geneigter die Brennmaterialien zum Zusammendrücken sind, um so weniger muß sich das Gestell nach oben erweitern. Holzkohlenöfen von 22 bis 25 Fuß Höhe giebt man ein 4 bis $4^3/_4$ Fuß, solchen von 35 bis 38 Fuß Höhe ein 5 bis 6 Fuß hohes Gestell; Kohksöfen von 40 bis 45 Fuß Höhe ein 6 bis $6^1/_2$ Fuß und solchen von 48 bis 60 Fuß Höhe ein $6^1/_2$ bis $7^1/_2$ Fuß hohes.

Die Breite des Gestells hängt von dem größeren oder geringeren Hitzgrade ab, den man darin erzeugen muß, sowie von der Beschaffenheit des zu verwendenden Brennmaterials. Bei Darstellung von grauem Eisen sind engere Gestelle erforderlich, als bei weißem.

Die Erweiterung des Gestells nach oben darf bei sehr leichten Kohlen und leichtschmelzigen Erzen nicht über $^1/_{20}$ von der Gestellhöhe betragen; bei leichten Kohlen und bei nicht sehr zerkleinten oder wenig zerreiblichen Erzen, sowie bei weichen Erzen und harten Kohlen bis $^1/_{15}$; bei leichten Kohks und zerreiblichen Erzen $^1/_{12}$ und bei dichten Kohls und harten Erzen $^1/_{10}$ bis $^1/_9$ der Höhe beim Betrieb auf weißes und halbirtes Eisen. Bei der Darstellung von grauem Eisen muß man diese Zahlen um etwa $^1/_3$ geringer nehmen. Diese allgemeinen Verhältnißzahlen erleiden in speciellen Fällen manche Modificationen, man kann jedoch bei Versuchen zur Ermittlung zweckmäßiger Dimensionen davon ausgehen. Jede Hohofenbeschickung, welche mit einer bestimmten Brennmaterialart und einer gewissen Windmenge verschmolzen wird, erfordert eine bestimmte Weite und Höhe des Gestelles, welche hinsichtlich der Production und des Brennmaterialverbrauchs die vortheilhafteste ist. Der Inhalt von Rast und Gestell müssen in einem passenden Verhältnisse stehen, weil z. B. ein großer Schmelzraum einen entsprechenden Raum erfordert, in welchem das Eisen zur Schmelzung durch gehörige Kohlung vorbereitet wird.

Für die belgischen Hohöfen, welche meist weißes Eisen erzeugen, beträgt die Rastcapacität am vortheilhaftesten das 20=fache von der des Gestells; zu Königshütte in Schlesien, wo man graues Eisen erzeugt, ergiebt sich bei den Oefen älterer Construction das $13^1/_2$=fache. Durch eine bloße Erweiterung der Rast kann die absolute Production nicht erhöht werden.

Die Größe des Heerdes richtet sich nach der Menge Roheisen, welches derselbe in einer gewissen Zeit aufzunehmen hat. Das passendste Verhältniß zwischen Höhe, Breite und Länge ist nach Walter 1 : 1,2 : 3,33.

Zuweilen ist der Heerdboden nach hinten etwas geneigt, damit nicht alles Roheisen beim Abstechen abfließen und der Bodenstein erkalten kann.

Der Tümpelstein liegt, besonders bei den Holzkohlenöfen, im Niveau der Form, bei den meisten Kohksöfen und den Holzkohlenöfen, welche strenge Erze verschmelzen und ein öfteres Arbeiten im Heerde erfordern, $1^1/_2$ bis 2, ja selbst bis 4 Zoll darüber. Bei kleinen Heerden und sehr leichtflüssigen Schlacken kann die untere Seite des Tümpelsteins bis 2 Zoll unter dem Formniveau liegen. Man giebt dem Tümpelstein bei kleinen Holzkohlenöfen 12 bis 15, bei größeren 21 bis 23 und bei Kohkshohöfen 23 bis 28 Zoll Stärke.

Statt des leichtspringenden Tümpelsteins hat man in Schweden einen gußeisernen Kasten angewandt, welcher $^1/_4$ Zoll dicke Wände hat und mit Lehm und Schlackenstückchen ausgefüllt ist. Wegen rascher Abnutzung muß er fast alle Monate ausgewechselt werden. Auch hat man daselbst Tümpeleisen, welche entweder hohl und mit Luft= oder Wasserkühlung versehen, oder massiv von Gußeisen 4 bis 8 Zoll stark, oder von Schmiedeeisen hergestellt und dann nur 2 Zoll dick und 6 Zoll hoch sind. Dadurch wird der Vorheerd sehr kurz und die ganze Zustellung nähert sich der mit geschlossener Brust. Sehr zweckmäßig sind Tümpel mit einem offenen Schlitz vorn, durch welchen Wasser in dem Maße zugeführt wird, wie es verdampft. Sie sind denjenigen vorzuziehen, bei welchen in eingeschlossenen Röhren Wasser circulirt, weil durch Verstopfung derselben leicht Explosionen entstehen können.

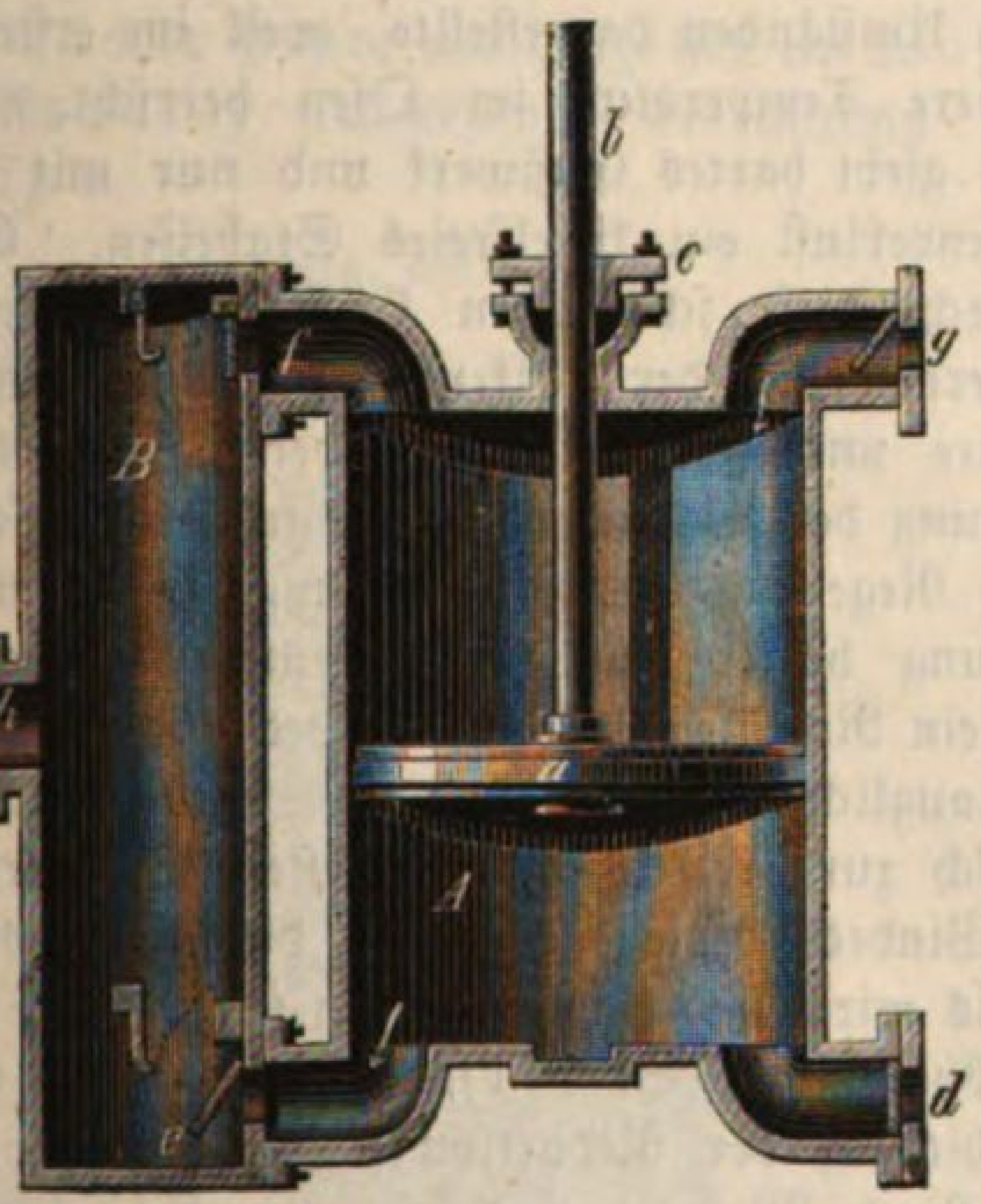
Der Wallstein liegt mit seiner oberen Kante, damit die Schlacke abfließen kann, $1^1/_2$ bis 2, bei sehr zäher Schlacke bis 3 Zoll unter dem Formniveau; bei Kohkshohöfen, welche wegen kalkreicher Beschickung eine sehr dünnflüssige Schlacke geben, ragt er bis zu 10 Zoll über dem Formniveau empor, wobei der stark gepreßte Wind eine flüssige Schlackensäule zwischen Tümpel= und Wall=

stein in die Höhe treibt, welche den Vorheerd schließt und den Heerd wärmer und reiner erhält. Wollte man unter solchen Umständen einen gewöhnlichen Wallstein anwenden, so würde die Schlacke vom Wind über denselben hinweggetrieben und das Eisen der Orydation preisgegeben. Die Entfernung des Wallsteins vom Tümpel beträgt bei kleinen Holzkohlenöfen 11 bis 13, bei größeren 15 bis 16 und bei Kohkshohöfen 23 bis 26 Zoll.

Gebläse. Beim Eisenhüttenbetriebe wendet man seltener (z. B. auf einigen schwedischen Werken) Spitzbälge und Kastengebläse, als Cylindergebläse, und zwar meist doppelt wirkende an. Auf den schwedischen Hütten findet man als beliebtestes Gebläse drei einfach wirkende stehende Cylinder für einen Hohofen. Hat gleich ein doppelt wirkendes einen größeren Effect, so werden doch bei Vorhandensein der ersteren durch Reparaturen veranlaßte Störungen weniger unangenehm und kostspielig, namentlich wenn dieselben wegen Mangels der nöthigen Arbeiter und mechanischer Hülfsmittel nicht gleich ausgeführt werden können.

Bei einem doppelt wirkenden Gebläse wird in dem gußeisernen Cylinder *A* (Fig. 457) ein Kolben *a* an

Fig. 457.



der Kolbenstange *b* durch Dampf- oder Wasserkraft in der geliederten Stopfbüchse *c* auf und nieder bewegt. Beim Aufsteigen des Kolbens strömt durch Oeffnung des Einsaugungsventils *d* und Schließung des Ausströmungsventils *e* Luft in den unteren Theil des Cylinders, während gleichzeitig durch Oeffnen von *f* und Schließen von *g* Luft aus dem oberen Theil des Cylinders in den Windsammelkasten *B* gepreßt wird, von wo derselbe bei *h* durch eiserne Röhren in die Düse geleitet wird. Es können Ventile für einen zweiten in *B* einmündenden Cylinder correspondirend mit *f* und *e* vorhanden sein. Beim Niedergange des Kolbens finden ähnliche Vorgänge Statt (s. Figur).

Die Cylindergebläse, zwar kostspielig in ihrer Anlage, sind die vollkommensten Gebläse in Rücksicht auf Dauerhaftigkeit, Windpressung und Wirkung. Letztere wird beurtheilt nach dem Kraft- und Windeffect. Ersteren drückt man durch einen Bruch aus, welcher die zum Betriebe des Gebläses angewandte Kraft zum Zähler und die wirklich zur Ausübung gebrachte Kraft zum Nenner hat. Der Windeffect ergiebt sich aus der Menge der eingesogenen Luft als Nenner zu der Menge der ausgepreßten Luft als Zähler. Nimmt man den Wind- und Krafteffect der Cagniardelle = 1 an, so ist der der Cylindergebläse resp. 0,9 und 0,60 bis 0,65. Die Pressung der Luft aus Cylindergebläsen kommt bei Anthracithohöfen auf 8, beim Bessemerofen sogar auf 35 Zoll Quecksilber.

Man kann die Cylindergebläse in folgende Hauptarten eintheilen:

a) Gebläse mit horizontalem Cylinder, gewöhnlich mit einer Dampfmaschine in einer Achse. Die ganze Vorrichtung erhebt sich nur wenig über die Sohle und bedarf keinen Stützpunkt an den sie umgebenden Gebäuden, weshalb die Anlagekosten geringer sind, als bei Maschinen mit stehenden Cylindern. Der denselben anhaftende Nachtheil, die erschwerte Schmierung des Kolbens und der Kolbenstange, läßt sich durch geeignete Mittel beseitigen, so daß man sich im Allgemeinen für die liegenden Cylindergebläse, mit Dampfkraft betrieben, erklären muß.

b) Gebläse mit stehendem Cylinder, mit einem darüber befindlichen Dampfcylinder oder seitlich gelegener Betriebskraft. Nur noch wenig Maschinen werden nach alter Manier mit Balancier gebaut, sie gewähren jedoch große Sicherheit, Dauerhaftigkeit und bequeme Reparaturen.

Neuerdings hat man versucht, die Dimensionen der Cylindergebläse, ihr Gewicht und folglich ihre Anlagekosten durch Anwendung kleinerer, feststehender oder oscillirender Cylinder mit größerer Kolbengeschwindigkeit zu verringern. Man hat solche Gebläse entweder nach Art der Dampfcylinder mit einem Schieberventil oder mit mehreren kleineren Kautschukventilen auf verschiedene Weise versehen. Während erstere Constructionen im Allgemeinen wenig Anklang gefunden haben, so sind letztere sehr ausgebildet worden und man ist dabei zu sehr vortheilhaften Constructionen gelangt, sowohl bei stehenden als bei liegenden Cylindergebläsen.

Die Cylindergebläse entlassen den Wind stoßweise, was auf die Verbrennung des Brennmaterials im Ofen ungünstig einwirkt. Um den Windstrom continuirlich zu machen, verbindet (kuppelt) man entweder mehrere Cylinder in passender Weise oder leitet den Wind in große gemauerte Räume oder aus Eisenblech hergestellte Cylinder oder Kugeln (Regulatoren), welche einen etwa 20-fachen Inhalt von dem des Gebläses haben müssen. Lange und weite Windleitungsröhren ersetzen die Regulatoren; bei weniger Länge der ersteren genügt ein 10- bis 15-facher Inhalt der Regulatoren.

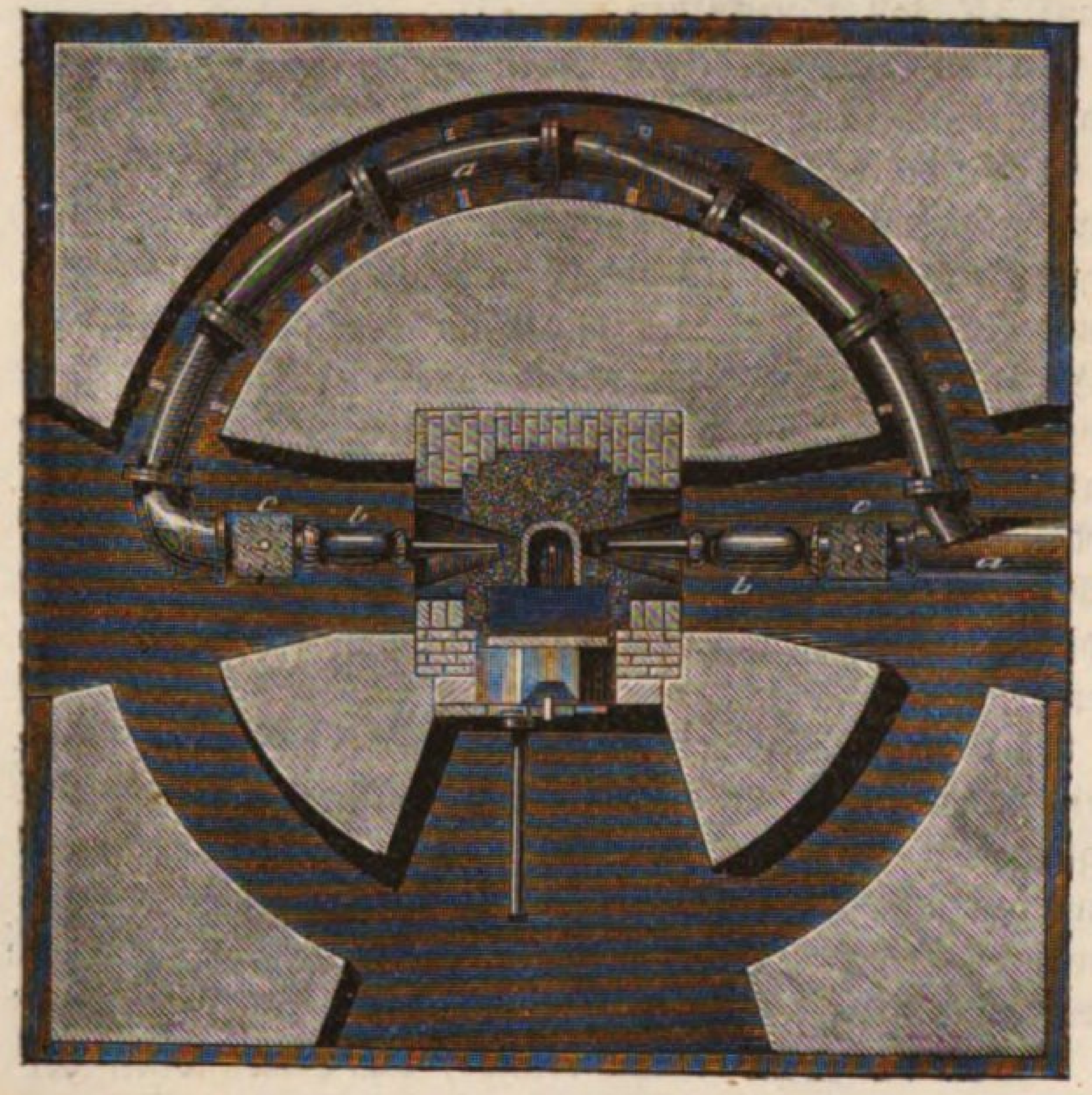
Wasserregulatoren geben einen feuchten Wind, welcher die Eisenproduction verringern kann.

Der nach den Gesetzen der Wellenbewegung aus dem Regulator in continuirlichem Strahle ausströmende Wind wird durch gußeiserne Windleitungsröhren von 10 bis 15 Zoll Durchmesser und aus diesen durch Nebenröhren von 10 bis 12 Zoll Durchmesser entweder unmittelbar oder nach vorheriger Erhitzung den Düsen zugeführt. Diese haben 1 bis 5 Zoll Durchmesser, von welchem die

Spannung oder Preſſung der Luft mit abhängt. Die Form der Düſe, weniger ihre Länge, hat einen weſentlichen Einfluß auf die Reibung und die Geſchwindigkeit der Luft, welche erſtere bei coniſcher Geſtalt derſelben am geringſten iſt.

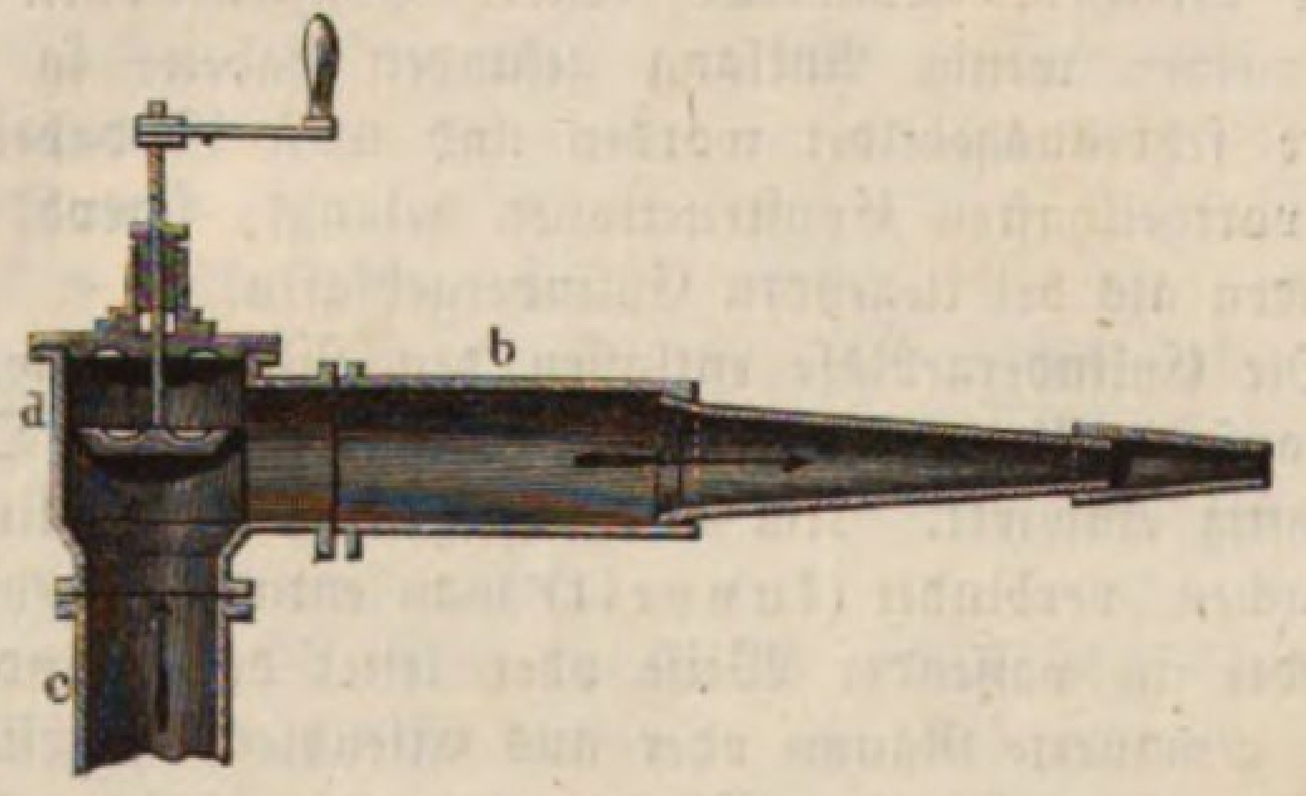
Zur Vertheilung des Windes aus der Hauptwindleitungsröhre *a* (Fig. 458) in die einzelnen Düſen *b*

Fig. 458.



befinden ſich auf derſelben ſtehende Röhren *c* (Windſtöcke, Windſtänder), in denen man den Eintritt der Luft in die Düſe *b* (Fig. 459) durch ein Kegelventil *d* oder ein Schieberventil regulirt.

Fig. 459.



Sehr häufig wird die Luft, bevor ſie in die Düſe gelangt, in einem meiſt durch Gichtgaſe geheizten Apparate neben der Gicht des Hohofens erhitzt.

Erhitzte Gebläſeluft geſtattet:

a) eine Erſparung an Brennmaterial. Wird der Wind auf 200° erhitzt und nimmt man den Schmelzpunkt der Beſchickung zu 1200° an, ſo erhält man ſchon eine directe Erſparung von $^1/_6$ Brennſtoff. Außerdem verbrennt die Kohle mit heißer Luft energiſcher, dieſelbe dringt leichter in die Poren der Kohle in horizontaler Richtung ein, wodurch die größte Hitze ins Niveau der Form und nicht über dieſelbe gebracht wird. In Folge deſſen entwickeln ſich weniger brennbare Gaſe und dieſe treten weniger erwärmt an die Gicht, wodurch eine beſſere Ausnutzung der Wärme im Ofen erreicht wird. Bei einer Windtemperatur von 150 bis 200° C. hat man bei Holzkohlen 15 bis 20 Proc., bei Steinkohlen bis 40 Proc. und darüber an Brennmaterial erſpart.

Dieſe Erſparung findet jedoch hauptſächlich darin eine Grenze, daß ſich aus dem Brennmaterial eine hinreichende Menge reducirender und kohlender Gaſe entwickeln muß.

b) Eine Steigerung der Production bei gleichem Kohlenverbrande zuweilen bis zur Hälfte, je nachdem die Erze längere oder kürzere Zeit im Ofen verweilen müſſen. Trotz des verringerten Gichtenganges findet eine Erhöhung der Production Statt, weil das Tragvermögen des Brennmaterials größer wird und zuweilen 15 bis 20 Proc. an Zuſchlägen erſpart werden können.

c) Einen regelmäßigeren Ofengang und leichtere Arbeit im Heerde, indem die Bildung und Schmelzung der Schlacken dadurch begünſtigt und ein reineres Ausſchmelzen des Eiſens erreicht wird. Eintretende Unregelmäßigkeiten im Ofengange laſſen ſich oft durch ſtärkeres Erhitzen des Windes beſeitigen.

Dieſen Vortheilen tritt meiſt der Uebelſtand entgegen, daß Roheiſen, bei heißer Luft erblaſen, reicher an Silicium und grauer iſt, als das bei kalter Luft unter denſelben Umſtänden dargeſtellte, weil im erſteren Falle eine höhere Temperatur im Ofen herrſcht. Solches Roheiſen giebt hartes Gußwerk und nur mit bedeutendem Eiſenverluſt ein kieſelfreies Stabeiſen. Es laſſen ſich jedoch dieſe ſchädlichen Einflüſſe ſehr moderiren durch Vermehrung der Kalkzuſchläge behuf Bindung der Kieſelſäure und Herabſtimmung der Temperatur durch Erweiterung des Schmelzraumes, größere Beſchickungsſätze und Regelung der Windpreſſung, ſo daß man unter Anwendung heißer Luft bei bedeutender Brennſtofferſparung ein Roheiſen erzielt, welches für viele Verwendungen tauglich iſt. Man findet aber auch Hüttenwerke, welche ſich zur Erzielung der beſten Eiſenſorten noch kalten Windes bedienen. Auf die Entfernung des Schwefels wirkt heiße Luft günſtig (S. 110), nicht auf die des Phosphors (S. 111), während ſie bei unpaſſender Beſchickung der Reduction des Mangans entgegenwirkt. Nach Weniger darf man bei einem Holzkohlenhohofen, welcher Guß- und Friſchroheiſen zugleich liefert, eine Temperatur von 180° R. nicht ungeſtraft überſchreiten. Bei 120° R. war das Eiſen noch gut und man ſparte 8 Proc. Brennmaterial, bei 180° R. 15 Proc., das Eiſen friſchte dann ſchon ſchwerer, war aber zur Gießerei am tauglichſten. Darüber hinaus wurde es für die Friſcherei immer ungeeigneter und mit dem Wachſen der Windtemperatur auch für die Gießerei unbrauchbarer. Wind von 300° R. gab bei 30 Proc. Brennmaterialerſparung ein graues, mattes, erdiges, ſehr mürbes Roheiſen, welches zum Friſchen noch einmal ſo viel Zeit als ſonſt verbrauchte, einen bedeutenden Abgang erlitt und dennoch ein ſchlechtes Stabeiſen lieferte. Aus unreinen Erzen kann jedoch bei Anwendung heißer Gebläſeluft ein brauchbareres Product erfolgen, als bei kalter Luft. Am ſtärkſten ſiliciumhaltig iſt das mit Kohks und heißer Luft erblaſene Roheiſen.

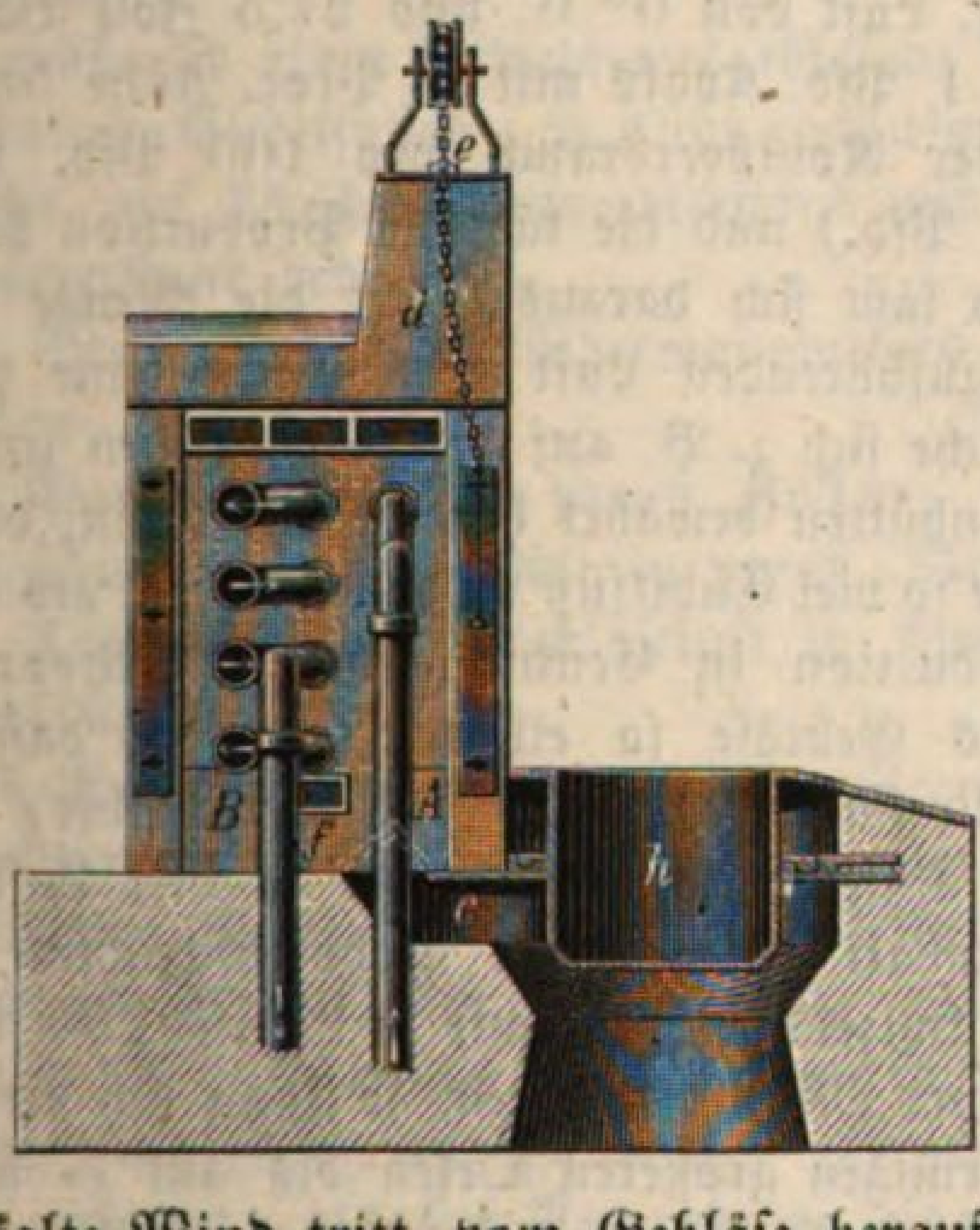
Erzeugt man mit kaltem Wind weißes Roheiſen und

wendet bei denselben Erzen und derselben Brennmaterialmenge heiße Luft an, so erfolgt graues Roheisen. Um ersteres wieder zu erhalten, muß an Kohlen abgebrochen oder an Erz zugelegt werden.

Winderhitzungsapparate, bald durch Gichtgase neben oder über der Gicht, bald auf der Hüttensohle geheizt, bald mit besonderen Feuerungen versehen, sind von der verschiedensten Gestalt hergestellt. Am häufigsten kommen **Röhrenapparate**, die von außen erhitzt werden, in Gestalt des **Wasseralfinger** und **schottischen Apparats** in Anwendung; es bricht sich jedoch in neuerer Zeit auch **Siemens' Regenerativsystem** immer mehr Bahn, nach welchem man die Gichtgase ꝛc. durch einen mit feuerfesten Steinen lose ausgefüllten Raum und dann nach Abstellung der Gase die kalte Luft durch die glühend gewordenen Steine leitet, wobei sie sich zu weit höheren Temperaturen erhitzen läßt, als in Röhrenapparaten, deren Material hohen Temperaturen nicht widersteht. Die Einrichtung eines solchen Apparats soll demnächst bei der Gußstahlbereitung angegeben werden. Mittelst dieser Methode lassen sich sehr hohe Temperaturen hervorbringen, wenn man das feste Brennmaterial in gasförmiges verwandelt, letzteres im Regeneratorofen erhitzt und dann durch die gleichfalls erhitzte Luft verbrennt.

Zur **Lerbacher Hütte** am Harze hat ein **Wasseralfinger Apparat** nachstehende Einrichtung (Fig. 460 bis 462):

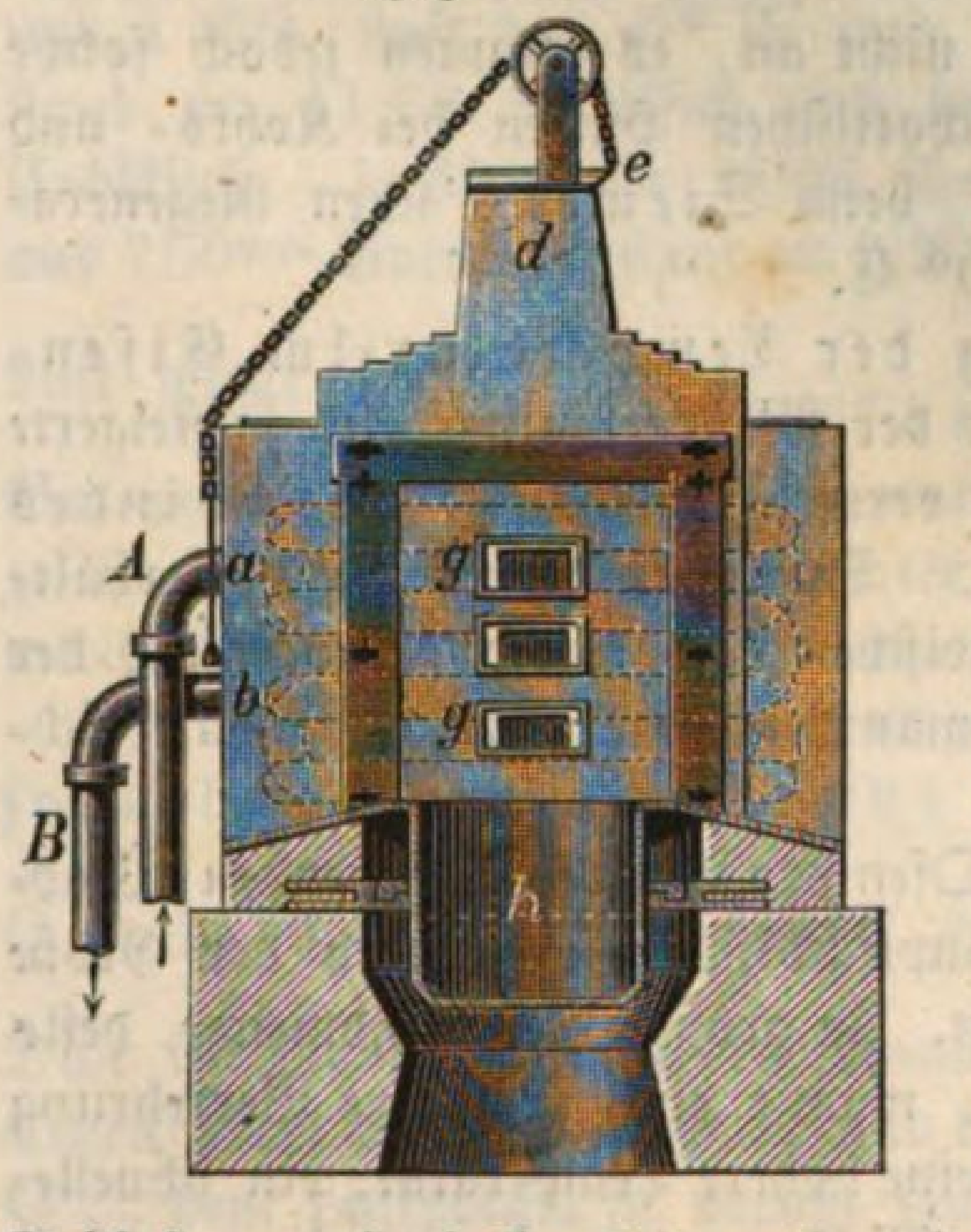
Fig. 460.



Der kalte Wind tritt, vom Gebläse heraufkommend, durch *A* in die 9 Zoll weite Knieröhre *a* ein, theilt sich hier, circulirt durch 6 Röhren, vereinigt sich wieder in der Knieröhre *b* und wird im erhitzten Zustande durch *B* hinunter in den Ofen geleitet. Die Gichtgase sammeln sich um den in den Hohofenschacht eingehängten 4 Fuß 2 Zoll weiten und 4 Fuß 6 Zoll hohen Cylinder *h* herum, treten durch den 14 Zoll weiten Canal *c* in den 9 Fuß 10 Zoll hohen, 4 Fuß 7 Zoll tiefen und 5 Fuß breiten gemauerten Raum, umspielen die Röhren und ziehen durch die Esse *d* ab, nachdem sie von der durch *g* zugeführten Luft verbrannt sind. Die Löcher *g* dienen zur Reinigung des Apparats und durch mehr oder weniger Verschließen zur Regulirung der Temperatur; *e* Klappe.

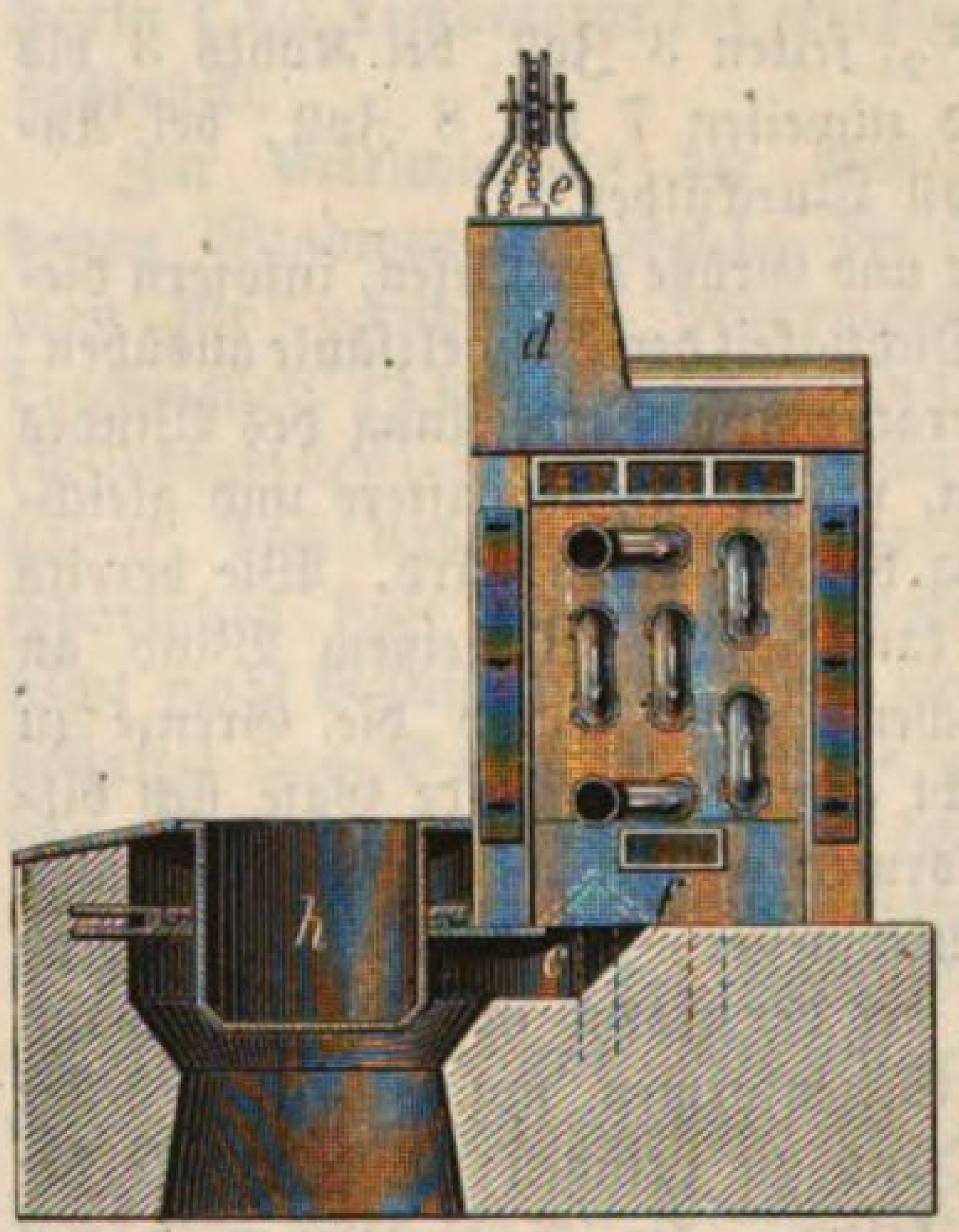
Dieser Apparat gestattet eine bedeutende Erhitzung der Luft, erfordert aber viel Kraft, also ein starkes Gebläse, um die Luft durch die engen Röhren hindurchzutreiben. Ein geringerer Kraftaufwand wird dadurch erreicht, daß man, wie zu Lerbach, den Wind anstatt durch **eine**, gleichzeitig durch zwei Röhren treibt, so daß er nicht alle Röhren nach einander zu durchziehen braucht. Die Grenzen der anwendbaren Temperaturen werden dabei doch erreicht. Kommt es auf die Erzeugung einer weniger hohen Temperatur der Luft bei einem schwächeren Gebläse an, so lassen sich anstatt der Röhren communicirende Kästen anwenden, wodurch die Reibung der Luft vermindert wird.

Fig. 461.



Zur vollständigeren Lufterhitzung hat man die Röhren statt rund elliptisch gemacht oder Längsscheidewände oder Rippen im Innern derselben angebracht.

Fig. 462.



Beim **schottischen Apparat** (Calderscher oder Hosenapparat) sind 2 horizontale Röhren durch mehrere stehende Knieröhren verbunden; der Wind wird in die eine horizontale Röhre geleitet, strömt aus derselben durch die Knieröhren in die andere horizontale Röhre und, wobei sämmtliche Röhren in einem gewölbten Raume durch eine gewöhnliche Rostfeuerung oder durch Gichtgase erhitzt werden, aus dieser erhitzt den Düsen zu.

Dieser Apparat erfordert dem Wasseralfinger gegenüber einen geringeren Kostenaufwand und das Gebläse braucht zur Hervorbringung der erforderlichen Pressung weniger kräftig zu sein, aber die Röhren springen leicht im Knie und lassen sich nur nach dem Erkalten des Apparats ersetzen. Die Verbesserungen, die man neuerdings mit dem Apparate vorgenommen hat, bezwecken namentlich die Beseitigung des letzteren Uebelstandes, z. B. bei dem Pistolenröhrenapparat.

Die Temperatur des Windes wird mittelst eines bis 300° C. eingetheilten Thermometers oder mittelst eines Metallpyrometers ermittelt.

Die Höhe der Temperatur, bis zu welcher man die Luft erhitzen kann, findet eine Grenze in der mangelhaften Dichtigkeit der Erwärmungsapparate, sowie in der Ausdehnung des Eisens bei wachsender Temperatur. Gußroheisen verträgt eine stärkere Winderhitzung als Frischroheisen. Gewöhnlich wendet man Temperaturen über 200° C. nicht an, es kommen jedoch solche von 400° C. auf schottischen Hütten bei Kohks- und Anthracithohöfen vor, beim Siemens'schen Regeneratorofen 500 bis 600° C.

Zur Erhöhung der Temperatur im Eisenhohofen sind außer der Winderhitzung eine gesteigerte Pressung und die vermehrte Menge des Windes zwei wichtige Mittel. Die Pressung (das Verhältniß der Dichtigkeit zwischen der atmosphärischen und der Gebläseluft), welche man dem Winde zu geben hat, richtet sich:

a) nach der dem Ofen pro Minute zu gebenden Windmenge, welche sich hauptsächlich wieder nach der Größe der Production richtet. Je größer die Windmenge, desto größer die Pressung, womit eine schnellere Verzehrung des Brennmaterials, eine höhere Temperatur, ein schnelleres Niedergehen der Gichten und somit eine größere Production in Verbindung steht;

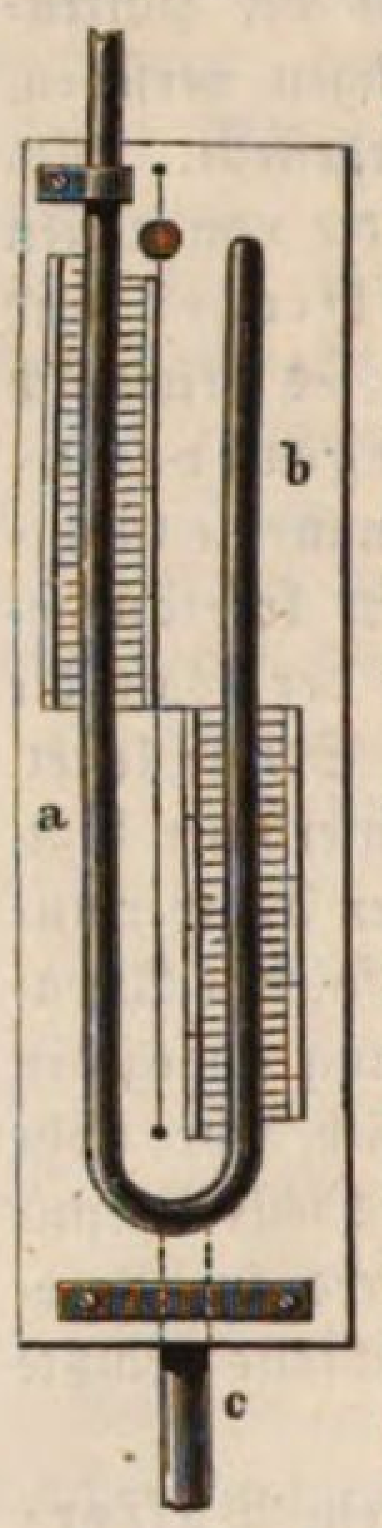
b) nach der Beschaffenheit der Erze (mulmige und Erze in Stücken), der Zuschläge und namentlich des Brennmaterials; bei Holzkohlen beträgt die Pressung gewöhnlich $\frac{3}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$, selten 3 Zoll, bei Kohks 3 bis 6, selten unter 2 und zuweilen 7 bis 8 Zoll, bei Anthracit 6 bis $8\frac{1}{4}$ Zoll Quecksilber.

c) von der Gestalt und Größe der Oefen, insofern dieselben Einfluß auf die Dichtigkeit der Schmelzsäule ausüben;

d) von der Temperatur und Vertheilung des Windes durch mehrere Formen, wobei eine lebhaftere und gleichmäßigere Verbrennung hervorgerufen wird. Wie bereits (S. 200) bemerkt, kann man bei heißem Wind an Brennmaterial abbrechen, ohne jedoch die Grenze zu überschreiten, daß nicht genug reducirende Gase sich bilden. Bei mehreren Formen wendet man zuweilen Düsen von verschiedenem Durchmesser, somit also verschiedene Pressungen an, z. B. bei der Form in der Hinterwand weniger, als bei den Seitenformen, um den Wind besser in die Mitte des Ofens zu bringen; auch erhält die hintere Form wohl kalten, die Seitenformen heißen Wind, um weniger graues Roheisen zu erhalten. Der Ofengang findet am regelmäßigsten Statt, wenn der Windstrom im Formniveau die Kohlen in horizontaler Richtung durchdringt. Vermag dies der Wind bei zu schwacher Pressung nicht, so steigt er theilweise in die Höhe und die Temperatur zieht sich mehr nach oben, während nach unten Abkühlung stattfindet. Bei zu starker Pressung erhebt sich der Wind ebenfalls über die Form. Da heißer Wind das Brennmaterial in horizontaler Richtung rascher durchdringt als kalter, so muß er mit geringerer Pressung einströmen und die Düse erweitert werden, weil er sonst so wirkt, wie zu stark gepreßter kalter Wind.

Man bestimmt die Pressung mittelst eines Wasser- oder Quecksilbermanometers (Fig. 463). Eine dreischenklige Glasröhre ist in den beiden, auf einem Brett befestigten Schenkeln *a* und *b* mit Quecksilber versehen, während der dritte Schenkel *c* mittelst eines Stöpsels in die mit einem verschließbaren Loche versehene Windleitungsröhre eingesteckt wird. Alsbald wird das Quecksilber durch den Windstrom aus *b* in *a* in die Höhe getrieben und die Differenz der Quecksilberstände in beiden Schenkeln giebt, in Zollen oder Linien ausgedrückt, das Maß für die Pressung. Eine bei manometrischen Messungen in Fußen gefundene Wassersäule W läßt sich auf eine Quecksilbersäule in Zollen reduciren nach der Formel $Q = 0{,}882\,W$, sowie auch eine in Gewichtstheilen angegebene Pressung, z. B. in preußischen Pfunden P pro Quadratzoll auf eine Quecksilbersäule in Zollen Z, nach der Formel $Z = \frac{P}{0{,}5193}$.

Fig. 463.



Die Windmenge, welche einem Ofen pro Minute oder Secunde zuzuführen ist, richtet sich hauptsächlich nach der Größe der Production, damit im Zusammenhange nach dem Verbrauch an Brennmaterial und nach dessen Qualität. Man kann die Sauerstoffmenge, welche bei einem guten Gange in den Ofen gelangen muß, annähernd der Sauerstoffmenge gleich setzen, welche zur Umwandlung der aufgegebenen Kohle in Kohlenoxydgas erforderlich ist. 1 Pfd. Kohlenstoff erfordert zur Umwandlung in Kohlenoxydgas etwa $74\frac{1}{2}$ rheinl. Cbf. Luft von 0° C. und 27,5 Zoll Barometer, also z. B. 1 Pfd. Kohks mit 21 Proc. Asche 58,8 Cbf. Ist nun der Kohksverbrauch pro 100 Pfd. Roheisen (etwa 130 Pfd.) und die tägliche Production des Ofens gegeben, so läßt sich daraus leicht die Menge der pro Minute zuzuführenden Luft berechnen. Eine praktische Regel, welche sich z. B. auf den Steyerschen und Oberharzer Eisenhütten bewährt hat, besteht darin, dem Ofen pro Minute so viel Cubikfuß Luft zuzuführen, als der Ofen Wochenproduction in Centnern hat. Scheerer empfiehlt, das Gebläse so einzurichten, daß dasselbe bei mittlerer Pressung (2 bis 3 Zoll Quecksilber) und gewöhnlicher Düsenweite pro Minute so viel Luft liefert, als der Inhalt des ganzen Hohofenschachtes beträgt. Während Holzkohlenöfen mit 1 Düse 250 bis 400 Cbf. Luft pro Minute erhalten, so kann sich diese Menge bei mehrförmigen größeren Oefen bis auf 7- bis 8000 Cbf. (Steiermark) steigern, Kohksöfen erfordern gewöhnlich 2000 bis 4000 Cbf., welche Menge aber zuweilen auf 10000 Cbf. anwächst.

Erhält ein Ofen zu viel Wind, so findet ohne Vermehrung der Production ein größerer Brennmaterialverbrauch Statt, die Schlacken werden leicht kalt geblasen und es treten Versetzungen ein. Bei zu geringer Windmenge verbrennt das Brennmaterial unvollständig, die Temperatur und Production sinken, während der Aufwand an Brennstoff sich vermehrt. Uebersteigt das erforderliche Windquantum 600 bis 700 Cbf. pro Minute, so bringt man zweckmäßig zwei, wenn über 2000 bis 2400 Cbf., drei Formen an. Die Anwendung des Seffström'schen Princips mit mehreren rings um den Ofen vertheilten Düsen ge-

stattet bei größeren Oefen meist ein rascheres und gleichmäßigeres Verbrennen des Brennmaterials, hat sich aber nicht immer bewährt.

Die **Windmenge, welche ein Gebläse liefert**, ergiebt sich einmal aus dem Rauminhalte desselben und der Anzahl der in einer Minute stattfindenden Ausleerungen, dann aus dem Producte der Geschwindigkeit des aus der Düse ausströmenden Windes in Fußen und des Düsenquerschnittes in Quadratfußen. Nach letzterer Methode pflegt man 20 bis 25 Proc. weniger Luft zu erhalten, welche beim Durchgange des Windes durch die Röhrenleitungen, durch Reibung ꝛc. verloren gegangen sind.

Die **Geschwindigkeit der Luft** ergiebt sich aus dem Manometerstande. Man führt die Quecksilbersäule auf eine Luftsäule zurück, betrachtet diese als eine Fallhöhe und berechnet nach den Gesetzen des freien Falles der Körper die zu jener Höhe gehörige Endgeschwindigkeit. Von Einfluß auf die Windmenge sind noch: der Feuchtigkeitsgehalt, die Temperatur und der Barometerstand, sowie der durch Reibung beim Ausströmen aus der conischen Düse entstehende Widerstand der Luft.

Unter Berücksichtigung aller dieser Factoren ergiebt sich die Menge der während einer Minute aus der Düse eines Gebläses ausströmenden Luftmenge nach **Scheerer's** Formel:

$$Q=2481\ (1-0{,}084\sqrt{M})D\cdot\sqrt{\frac{M(B+M)}{(1+t.0{,}003665)\ W}}$$

worin bezeichnet

Q die während einer Minute ausgeblasene Luftmenge in preuß. Cubikfußen, in nicht comprimirtem Zustande, auf 28 Zoll Barometerstand und 0° Thermometerstand reducirt;

M den Stand des Quecksilbermanometers in preuß. Zollen;

B den Barometerstand in preuß. Zollen;

D den Querschnitt der Düse in preuß. Quadratfuß;

t die Temperatur der Gebläseluft in Graden nach **Celsius**;

W den Ausdehnungscoefficienten in Bezug auf den Feuchtigkeitsgehalt der Gebläseluft, welcher ohne erheblichen Fehler unberücksichtigt bleiben kann.

Aus dieser Formel läßt sich ersehen, daß, wenn t wächst oder die Luft erhitzt wird, unter sonst gleichen Umständen ein geringeres Quantum erhitzter Luft in den Ofen gelangt, als bei Anwendung eines Windes von gewöhnlicher Temperatur. Soll nun dieselbe Sauerstoffmenge in den Ofen geschafft werden, so muß bei erhitztem Wind dessen Menge durch Erweiterung der Düse vermehrt werden, und es läßt sich aus der Formel berechnen, um wie viel man den Düsendurchmesser vergrößern muß.

Wendet man dieselbe Menge heißen Wind, wie kalten an, so gehen die Gichten langsamer nieder, weil wegen der Verdünnung der Luft eine geringere Menge Sauerstoff in den Ofen kommt und weniger Kohlen verbrannt werden.

Die Erfahrung, daß die Hohöfen im Winter besser gehen, als im Sommer bei gleicher Windzuführung, erklärt sich dadurch, daß die Winterluft bei gleichem Volum mehr Sauerstoff und weniger Feuchtigkeit enthält als die Sommerluft.

Die atmosphärische Luft enthält 23 Proc. Sauerstoff dem Gewichte, und 20,8 Proc. dem Volum nach. 1 preuß. Cubikfuß Luft von 0° C. und 28 Zoll Barometerstand wiegt 658,37 Gran = 0,08562 preuß. Pfd. und 1 Pfd. Luft von 0° C. und 28 Zoll Barometerstand = 11,68 Cubikfuß und bei 15° C. = 12,4 Cubikfuß. 1 Liter = 1000 C.-C. Luft von 0° C. und 760^{mm} Barometerstand = 1,293685 Grm. 1 C.-C. Luft wiegt $1{,}709.\frac{h}{1+0{,}00674\,t}$ Kilogr., wenn h den Barometerstand und t die Temperatur nach **Celsius** bezeichnet. Luft ist 772 mal leichter als Wasser, und ihr mittlerer Druck auf 1 preuß. Quadratzoll beträgt 15 Pfund.

Eine für die Praxis hinreichend genaue **Näherungsformel zur Windberechnung** ist nach **Weisbach**: $Q = 1179\ F\sqrt{\frac{h}{b}}$, worin F den Querschnitt der Düse in Quadratfuß, h den Manometerstand in Zollen Quecksilber, b den Barometerstand bezeichnet; es ist dann Q = dem Luftvolum in preuß. Cbf., welches pro Secunde bei 10° C. und 29 Z. Barometerstand ausströmt. Bei Anwendung von erhitzter Luft muß dieser Ausdruck noch mit $\sqrt{\frac{1{,}018}{1+00367t}}$ multiplicirt werden, worin t die Temperatur der erhitzten Luft nach **Celsius** ausdrückt.

Zur Erleichterung der Bestimmung der verschiedenen Windmengen, welche die Gebläse liefern, hat man für verschiedene Manometerstände und Düsendurchmesser **tabellarische Zusammenstellungen** (Windtabellen) entworfen, welche jedoch den Mangel haben, daß dabei auf den Barometerstand der atmosphärischen Luft und die Temperatur der Gebläseluft nicht wohl Rücksicht genommen werden kann. Dagegen gestattet das **Bornemann**'sche Diagramm, sowie das von **Schwind** sehr sinnreich eingerichtete **Aichmaß für Gebläseluft**, vom Mechaniker **Rettenbacher** in Ischl angefertigt, bei jeder Düsenweite, Pressung, Windtemperatur und Barometerstand in wenigen Minuten die Ausflußmengen der Gebläseluft aus einer Düse mit einer für die Praxis völlig hinreichenden Genauigkeit ermitteln zu können.

Eisenhohofenbetrieb. — **Allgemeines.** Die Hauptaufgabe des Eisenhohofenbetriebes, die Erzeugung eines möglichst guten und billigen Roheisens, läßt sich bei der großen Anzahl veränderlicher Größen, welche dabei in Rücksicht kommen, und obgleich derselbe auf chemischen und physikalischen Grundsätzen beruht, nicht durch theoretische Speculation allein, sondern meist nur durch Versuche lösen, welche von Theorie und Erfahrung gemeinschaftlich motivirt werden. Es kommt dabei nicht allein darauf an, durch geschickte Einrichtung der Processe die verschiedenen Arten von Roheisen zu erzeugen, sondern auch bei möglichst geringem Kostenaufwande die für bestimmte Zwecke geeignetste Roheisenqualität zu erzielen. Erst aus einer großen Anzahl detaillirter und genauer Beschreibungen verschiedener Eisenhütten wird

man gewisse allgemeingültige theoretische Schlüsse ziehen können.

Theorie des Eisenhohofenprocesses. Die Hauptvorgänge beim Eisenhohofenproceß bestehen in einer Reduction des oxydirten Eisens, Kohlung des reducirten Eisens, Schmelzen des Roheisens und in der Schlackenbildung. Bei der hinreichenden Strengflüssigkeit der Schmelzmaterialien finden diese Vorgänge am gleichmäßigsten Statt, wenn man Erz und Brennmaterial in horizontalen Schichten aufgiebt, zumal es zur Reduction und Kohlung des Eisens keiner innigen Berührung desselben mit dem Brennmaterial bedarf. Das Hauptagens dabei ist das Kohlenoxydgas, dadurch gebildet, daß die beim Verbrennen des Brennmaterials vor der Form erzeugte Kohlensäure sich beim Aufsteigen im Gestell in Berührung mit glühenden Kohlen in Kohlenoxydgas verwandelt und dann gemeinschaftlich mit Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und Cyan das Erz durchdringt.

Die ganze Beschickungs- und Brennmaterialsäule läßt sich nach Scheerer in fünf Ofenzonen theilen, in deren jeder nachstehende chemische Vorgänge stattfinden:

a) In der Vorwärmzone *VR* (Fig. 432) gelangt das Erz allmälig zum schwachen Glühen und es wird dabei die Vorbereitung fortgesetzt, welche das Rösten bezweckte (S. 140). Vorhandener Schwefelkies entläßt einen Theil Schwefel, welcher theils dampfförmig, theils als Schwefelwasserstoffgas, theils als schweflige Säure entweicht und nicht schädlich wirkt. Die herrschende Temperatur hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit des angewandten Brennmaterials, der Temperatur der Gebläseluft und dem Ofengange ab; sie pflegt bei Kohks und Steinkohlen höher als bei Holzkohlen, und bei heißem Winde niedriger zu sein als bei kaltem. Ebelmen fand die Temperatur bei Holzkohlen und kalter Luft oben an der Gicht zu 112° C., tiefer zu 200° C.; bei Kohks und voller Gicht zu 228 bis 330° C., bei niedergesunkener Gicht zu 366 bis 430° C.; Sefström im unteren Theil der Gicht bei kaltem Wind zu 800° C., bei heißem zu 500° C. Bei fehlerhafter Construction des Hohofens oder seiner Nebenapparate, z. B. des Winderhitzungsapparats, bei nachlässiger Betriebsführung ꝛc. kann die Temperatur an der Gicht zu sehr steigen, in Folge dessen die in den unten aufsteigenden Gasen enthaltene Kohlensäure auf Kosten von Kohle unnützer Weise zu Kohlenoxydgas reducirt wird und schon vor der verlangten Reduction ein Sintern des Erzes eintreten kann. Bei rohen Brennstoffen (namentlich bei Holz), welche viel brennbare Gase entwickeln, treten diese Uebelstände leichter ein, als bei verkohlten.

b) In der Reductionszone, *RK*, welche gewöhnlich bis zum Kohlensack niedergeht, wird durch das aufsteigende Kohlenoxydgas, indem dasselbe in Kohlensäure übergeht, das Eisenoxyd nicht plötzlich, sondern allmälig in metallisches Eisen verwandelt, indem sich zuvor niedrigere Oxydationsstufen von Oxydoxydul und zuletzt Oxydul bilden. Zwar wird Eisenoxyd durch Wasserstoffgas schon bei 400° C. reducirt, im Eisenhohofen bedarf es dazu nach Tunner aber Temperaturen von 700 bis 900° C., weil die im Ofen aufsteigenden Gase nicht reines Kohlenoxydgas, sondern dasselbe mit anderen nicht reducirenden Gasen mehr oder weniger vermengt enthalten. In dieser Zone werden arsensaure und schwefelsaure Salze (Gips, Schwerspath) reducirt, nicht aber phosphorsaure; vorhandenes Schwefeleisen giebt noch einen Theil Schwefel ab, welcher sich des reducirten Eisens bemächtigt, und Kohlensäure, durch Reduction der Eisenerze mittelst Kohlenoxyd entstanden oder aus kohlensauren Salzen (Spatheisenstein, Zuschlagskalk) entlassen, oxydirt einen Theil Kohlenstoff und führt zu Brennmaterialverlusten, weshalb sich das vorherige Brennen des Zuschlagkalks und das Rösten der Spatheisensteine sehr empfiehlt. Bei Kohksöfen liegt wegen höherer Temperatur in den einzelnen Ofentheilen, als in Holzkohlenöfen, die reducirende Zone höher und die Kohlensäure wird noch mehr in Kohlenoxydgas verwandelt. Während bei Holzkohlenöfen die Bildung der Kohlensäure vom Kohlensack bis zur Mitte des Schachtes zunimmt, dann aber nicht mehr, so bildet sich in Kohksöfen erst in einiger Höhe über dem Kohlensack Kohlensäure, welche dann wieder großentheils in Kohlenoxydgas umgeändert wird, so daß Kohksöfen an brennbaren Gasen reichere, heißere Gichtgase in größerer Menge als Holzkohlenöfen liefern, weil zur Erzeugung derselben Eisenmenge mehr Kohks als Holzkohlen erforderlich sind (S. 170). Im Kohlensack herrschen Temperaturen von 1000 bis 1200°, bei welchen auch vorhandenes Zinkoxyd reducirt wird, Zink sich verflüchtigt (1040°) und zinkische Ofenbrüche (Gichtschwämme) in oberen Ofentheilen entstehen. Bei rohen Brennmaterialien, namentlich Steinkohlen (S. 171) zieht sich die Reduction in tiefere Ofentheile hinab.

Soll die Reduction gehörig vor sich gehen, so darf die Temperatur in dieser Zone nicht bis zum Sintern des Erzes steigen, was bei fehlerhafter Beschickung, unrichtiger Ofenconstruction ꝛc. eintreten kann.

c) Die Kohlungszone *KS* reicht vom Kohlensack bis zur Rast, geht aber zuweilen auch über ersteren hinaus. Hier kommt das reducirte Eisen mit stark erhitzter Kohle und mit kohlenden Gasarten, namentlich Kohlenoxydgas, dampfförmigem Cyankalium und freiem Cyangas, weniger mit Kohlenwasserstoffgas zusammen, nimmt Kohle auf und verwandelt sich in eine stahlartige Verbindung. Die Kohlung beginnt schon bei 1000° C.; bei der Schmelztemperatur des Kupfers, 1170° C., ist schon so viel Kohlenstoff aufgenommen, wie Stahl enthält, und bei 1400° C. ist die Kohlung des Roheisens beendigt, was im Wesentlichen am unteren Theil der Rast der Fall ist, wo die Temperatur bereits bis zu 1500° C. gestiegen ist. Am kräftigsten kohlend wirkt das Cyankalium, welches sich wahrscheinlich unten in der Schmelzzone und im oberen Theil der zunächst darunterliegenden Zone bildet. Hohe Temperatur, Stickstoff der Luft, Kohlenstoff und kalihaltige Substanzen in der Beschickung und in der Brennmaterialasche sind Bedingungen zu seiner Bildung. Beim Aufsteigen in die höheren Ofentheile verschwindet dasselbe, indem es durch Abgabe von Kohlenstoff oder durch Kohlensäure in kohlensaures Kali umgewandelt wird. Durch die Aufnahme von Kohlenstoff wird das Eisen schmelzbar und geneigt, sich von der Schlacke zu trennen.

Es kommt bei der Kohlung darauf an, daß das Eisen eine bestimmte, und zwar besonders nicht zu kleine Menge Kohlenstoff aufnimmt, was bei gehörig vorbereiteten, porösen Erzen ohne Schwierigkeit stattfindet. Leichtflüssige Erze, welche vor ihrer Reduction und Kohlung schon schmelzen, geben ein kohlenstoffarmes, weißes Roheisen, indem das nicht reducirte Eisenoxydul im Gestell oxydirend auf den Kohlenstoff des gebildeten Roheisens einwirkt oder sich verschlackt. Zuweilen bildet sich dabei Frischeisen, welches Eisensauen im Gestell und Ansätze an der Form erzeugt. Bei schwer reducirbaren Erzen muß die Beschickung strengflüssig eingerichtet werden, damit dieselben länger im Ofen bleiben und dadurch besser vorbereitet werden. Ist die Beschickung zu strengflüssig, so wird durch Aufnahme von Eisenoxydul in die Schlacke Leichtflüssigkeit herbeigeführt; in Folge dessen tritt ein lebhafterer Gichtwechsel und Abkühlung des Ofens ein, wodurch sich noch mehr Eisen verschlackt.

Enthält die Beschickung Phosphorsäure, so bildet sich hauptsächlich in der Kohlungszone durch die Wirkung der reducirenden Gase und des Eisens Phosphoreisen, wodurch das kohlehaltige Eisen leichtflüssiger wird, seine Porosität einbüßt und zur Aufnahme von Kohlenstoff weniger geneigt wird. Herrscht in der Schmelzzone eine hohe Temperatur, so nimmt das Phosphoreisen noch Kohle auf und giebt ein graues, zur Gießerei geeignetes Roheisen; bei niedrigerer Temperatur bildet sich ein weißes, kohlearmes und phosphorhaltiges Eisen, welches sich weder zur Gießerei, noch zum Frischen eignet. Anders verhält sich das schwefeleisenhaltige Roheisen, welches wegen leichter Sinterung sich ebenfalls schwierig kohlend, auch selbst bei hoher Temperatur in der Schmelzzone keinen Kohlenstoff aufnimmt und als kohlenstoffarmes, schwefelhaltiges Eisen, weder zur Gießerei, noch zum Frischen geeignet, in den oberen Theil der Oxydationszone gelangt. Hier, wo sich meist schon Kohlenoxydgas gebildet hat, wird durch die Feuchtigkeit der Gebläseluft ein geringer Theil des Schwefels aus dem Eisen als Schwefelwasserstoffgas abgeschieden, welches bei hinreichend hoher Temperatur unter Bildung von Schwefelcalcium durch Kalk zerlegt wird. Befand sich der Schwefel im Erze selbst, so helfen Kalkzuschläge, wenn nicht das gepulverte Erz mit gepulvertem Kalk vorher innig vermengt war, weniger, weil das bereits gebildete Schwefeleisen nur wenig mehr in obiger Weise zerlegt wird. Dagegen wird der in den beigemengten Gebirgsarten oder im Brennmaterial befindliche Schwefel direct als Schwefelcalcium in die Schlacken geführt, wenn es an Kalk und hinreichender Temperatur nicht mangelt. Eine solche aus Schwefelcalcium und Erdensilicaten zusammengeschmolzene Schlacke hat das Bestreben, andere Schwefelmetalle, wie Schwefeleisen, Schwefelmangan &c., aufzulösen.

Ist Phosphor in der Erzgangart oder im Brennmaterial vorhanden, so beseitigt man einen großen Theil davon, wenn man die Schmelzung bei möglichst niedriger Temperatur und Anwendung bedeutender Kalkzuschläge ausführt. Befindet sich dagegen Phosphor im Erz als Eisenphosphat, so gelingt seine Entfernung durch Kalkzuschläge nicht, indem sich das Phosphat leicht zu Phosphoreisen reducirt und dieses vom Kalk nicht zerlegt wird. Nach v. Reichenbach macht man in solchem Falle den Phosphor dadurch unschädlicher, daß man das gepulverte Erz mit überschüssigem Aetzkalk und Wasser anmengt, wobei sich phosphorsaurer Kalk bildet, das Gemenge trocknet, in Stückform in den Ofen bringt und den phosphorsauren Kalk als solchen, wohl weniger als Phosphorcalcium, in die Schlacke überführt. Da aber flüssiges Roheisen, mit phosphorsaurem Kalk in Berührung, Phosphor daraus aufnimmt, so muß bei größeren Kalkzuschlägen die vorhandene Phosphorsäure stärker vertheilt werden.

Ein Arsengehalt der Beschickung trägt, wie ein Schwefel- und Phosphorgehalt, zur Entstehung von leicht sinterndem Arseneisen schon in der Reductionszone bei, welches sich wegen fehlender Porosität auch unvollständig kohlt und Weißeisen erzeugen kann. Bei unvollständiger Kohlung findet in noch tieferen Ofenzonen eine vermehrte Aufnahme von Silicium Statt. Damit die Kohlung hinreichend stattfinden kann, müssen leichtflüssige Erze sehr porös sein, weil sie die Kohlungszone rascher durchlaufen, als strengflüssige.

d) Die Schmelzzone *SO* beginnt am Ende der Rast und erstreckt sich bis dahin nach unten, wo die vor der Form gebildete Kohlensäure nach dem Durchgang durch die glühenden Kohlen in Kohlenoxydgas verwandelt ist, was bei Anwendung von Holzkohlen leichter geschieht, als bei Kohks (S. 171). In dieser, freien Sauerstoff nicht enthaltenden Zone, in welcher Temperaturen von 1500 bis 1700° C. und mehr herrschen, beginnen die schlackengebenden Bestandtheile energischer auf einander einzuwirken, sie erweichen immer mehr und mehr, es findet gleichzeitig noch eine Nachkohlung des Kohleneisens in Berührung mit den weißglühenden Kohlen Statt und es tritt, je nach der Leichtschmelzigkeit der Beschickung, mehr oder weniger über der Form, wo die Temperatur steigt, die Schmelzung von Schlacke und Roheisen nahe gleichzeitig ein. Beide fallen tropfenweise vor der Form nieder und separiren sich nach ihrem specifischen Gewichte im Heerd. Ist nun die Temperatur in der Formgegend nicht wesentlich höher, als in der Schmelzzone, so behält das mit Kohlenstoff gesättigte Roheisen denselben chemisch gebunden und es entsteht im Allgemeinen weißes Roheisen, dagegen erzeugt sich graues Roheisen, wenn die Temperatur vor den Formen viel höher ist als in der Schmelzzone und das Roheisen im Heerde unter Graphitausscheidung langsam sich abkühlt (S. 106). Bei der schon hohen Temperatur der Schmelzzone findet eine Reduction von Silicium durch Kohle, Kohlenoxydgas und Eisen um so mehr Statt, je saurer die Beschickung, je höher die Temperatur und je weniger gekohlt das Eisen. Da aus oben angegebenen Gründen die Schmelzzone bei Kohks eine größere Ausdehnung hat als bei Holzkohlen, so erfolgt bei ersteren unter sonst gleichen Umständen ein siliciumreicheres Roheisen. Auch Erdmetalle (S. 114), Aluminium, Calcium, Magnesium, werden um so mehr reducirt, je basischer die Beschickung und je höher die Temperatur. In dieser Zone tritt ebenfalls die schwierige Reduction des Mangans (S. 113) ein, welche durch eine basische Beschickung und nicht zu hohe Temperatur be-

günstigt wird; ein Theil des Mangans bleibt, während der größte Theil verschlackt wird, im Roheisen, ein anderer scheidet sich in Verbindung mit Silicium und Schwefel (S. 103) auf der Oberfläche eines flüssigen Roheisens aus.

War das Eisen nicht vollständig reducirt, so bilden sich im oberen Theil des Gestells Eisensilicate, deren Eisengehalt dann in der Schmelzzone durch festen Kohlenstoff theilweise reducirt und gekohlt wird. Bei dieser Reduction des Eisenoxyds durch festen Kohlenstoff entsteht, während bei der Reduction durch Kohlenoxydgas Wärme entwickelt wird, eine nicht unbeträchliche Wärmeabsorption, also eine Abkühlung, welche durch einen Mehraufwand an Brennmaterial ausgeglichen werden kann. Gleichzeitig bildet sich ein kohlenstoffarmes und siliciumreiches Roheisen, indem sich um so mehr Silicium reducirt, je weniger geeignete Basen zur Bindung der Kohlensäure anwesend sind.

e) Die Oxydations- oder Verbrennungszone *OF* reicht von den Formen ab bis dahin über dieselben hinauf, wo alle vor denselben gebildete Kohlensäure verschwunden ist, was hauptsächlich von der Dichtigkeit des Brennstoffs, der Windpressung u. a. abhängt. Ebelmen fand an den Formen 11,58 Proc., 1 Meter darüber 2,777 Proc. Kohlensäure in den Gasen, Emil Schmidt zu Ougree an den Formen etwas mehr als 10 Proc., 0,8 Meter darüber 3,10 Proc. und etwa 2 ½ Meter höher keine Kohlensäure mehr. Während man nun früher annahm, daß sich vor der Form hauptsächlich nur Kohlensäure und kein Kohlenoxydgas bildet und sich dem entsprechend Temperaturen bis zu 2500° C. erzeugen, so hat Tunner nachgewiesen, daß sich vor den Formen neben Kohlensäure auch schon Kohlenoxydgas in größerer Menge bildet und die erzeugte Temperatur etwa nur 2200° C. beträgt. Gleichzeitig hat Tunner beobachtet, daß sich vor jeder Form ein eigener Verbrennungsraum bildet, welcher sich in horizontaler Richtung auf etwa 1 ½ Fuß und nach oben auf 1 Fuß erstreckt und dann auseinander geht. In der Mitte dieses Raumes befindet sich bei etwa 6 Zoll Ausdehnung die heißeste Stelle, der Focus. Da bei verstärkter Windpressung eine Vergrößerung dieses Raumes nicht eintritt, so erklärt sich daraus die Temperaturerhöhung durch Verengerung des Schmelzraumes, die Nothwendigkeit bei großen Oefen rings um dessen Peripherie Formen anzubringen und die große Hitzsteigerung im Rachette'schen Ofen mit den wechselständigen Formen (S. 181). Aubel will vor letzteren Platin geschmolzen haben, was Temperaturen von 2600 bis 3000° C. entspricht. Iridiumstückchen schmolzen nicht, sondern sinterten nur, Chromoxyd reducirte sich zu Metall, welches zu einem Regulus mit oberflächlich feinen Kryställchen schmolz. Die vor den Formen erzeugte Wärme wird theils den aufsteigenden Gasen mitgetheilt und bei der Reduction der Kohlensäure durch die glühenden Kohlen zu Kohlenoxydgas vermindert, theils geht sie ins Ofengemäuer und theils wird sie von den Schmelzproducten, Roheisen und Schlacke, absorbirt und zwar in dem Verhältniß von 1 : 1,4. Aus letzterem geht hervor, daß die nach oben gelangende Wärme um so geringer ist, je ärmer das Erz, also je mehr Schlacke im Verhältniß zum Roheisen erfolgt.

Da beim Verbrennen der Kohks oder Steinkohlen aus denselben sich vor der Form die an Kieselsäure reiche Asche (Bisilicat) erst ausscheidet und der als Zuschlag angewandte Kalk längst verschlackt ist, so ist hier abermals Veranlassung zur Reduction von Silicium gegeben. Kalkkohks (S. 169) sind in dieser Beziehung sehr vortheilhaft zu verwenden. Da die Kohks noch Einfach-Schwefeleisen enthalten, so zerlegt sich dieses erst beim Verbrennen vor der Form, die entwickelte schweflige Säure giebt beim Aufsteigen im glühenden Kohlenstoff Kohlenoxydgas und Schwefelkohlenstoff, welcher letztere Eisenoxydul oder schon reducirtes Eisen in Schwefeleisen umwandelt. Dieses bleibt größtentheils im Roheisen. Findet aber die aufsteigende schweflige Säure eine hinreichende Menge pulverförmigen Kalk vor, so entsteht Schwefelcalcium, welches in die Schlacke geht, auch scheint Kalk bereits gebildetes Schwefeleisen in der Weißglühhitze theilweise zu zersetzen. Entging ein Theil vorhandenen Gypses oder Schwerspathes der Reduction, so daß dieselben nicht als für das Eisen unschädliches Schwefelcalcium oder Schwefelbarium in die Schlacke gehen können, so treibt die Kieselsäure im Schmelzraume die Schwefelsäure aus und die entweichende schweflige Säure wirkt störend in oben angegebener Weise. Es empfiehlt sich danach, um Schwefel möglichst unschädlich zu machen, die gepulverten Erze mit gepulvertem Kalk innig vermengt in den Hohofen zu bringen, sowie zur Erzeugung eines möglichst siliciumarmen Roheisens die gut gerösteten gepulverten Eisenerze unter Zusatz von Wasser und Aetzkalk sorgfältig zu vermengen, die Masse scharf zu trocknen und dann in größeren Stücken aufzugeben.

Wird Eisen vor der Form durch die Gebläseluft oxydirt, so entsteht eine Temperatur von etwa 2090° C., welche sich den aufsteigenden Gasen mittheilt, in Folge dessen sich die Hitze nach oben zieht, während im Heerde eine Abkühlung eintritt. Bei der Oxydation des Eisens durch Kohlensäure entsteht keine Temperaturerniedrigung, aber die Gichtgase werden ärmer an Kohlenoxydgas.

f) Im Heerde, dem Raume unter der Form, sondern sich die geschmolzenen Massen nach ihrem specifischen Gewicht, zu unterst das Roheisen, zu oberst die Schlacken. Ersteres, bei einer Temperatur von über 2000° C. erzeugt, bleibt längere Zeit im Heerde flüssig, weil sein Schmelzpunkt erst bei 1600° C. und niedriger liegt.

Die Temperatur und die davon abhängige Ausdehnung der verschiedenen Ofenzonen ist durch die Wirkung gewisser Ursachen großen Verschiedenheiten unterworfen, in Folge dessen die Größe der Production, der Brennmaterialverbrauch und die Qualität des Roheisens variirt. Der Sitz der Wärmequelle im Eisenhohofen liegt in der Verbrennungszone, von welcher aus die erhitzten Gase der wärmeabsorbirenden Beschickungs- und Brennmaterialsäule sich entgegen bewegen. Jede Temperaturveränderung in der Verbrennungszone pflanzt sich nach aufwärts fort, jede Temperaturveränderung in einer anderen Zone sowohl auf- als abwärts, so daß bald eine

Temperaturerniedrigung, bald eine Temperaturerhöhung entstehen kann.

Ursachen einer Temperaturerhöhung können sein

a) von unten aufwärts wirkend: Brennmaterial von hohem pyrometrischen Wärmeeffect, große relative Menge Brennmaterial, stark gepreßte und erhitzte Luft, reine Gebläseluft, enge und hohe Oefen;

b) von oben niederwärts wirkend: trocknes und gut geröstetes Erz, trockne Zuschläge und gebrannter Kalkstein, vollkommen verkohltes und trocknes Brennmaterial, feste Beschaffenheit desselben, fehlerfreie Beschaffenheit der Ofenmauern, Richtableitung von Hohofengasen.

Eine Temperaturerniedrigung erfolgt in den entgegengesetzten Fällen.

Auf die Roheisenproduction eines Hohofens in einer gewissen Zeit hat der Rauminhalt der Schmelzzone hauptsächlich Einfluß. Je größer dieselbe ist und je höher die Temperatur darin, desto größer die geschmolzene Roheisenmenge und desto geringer fallen gewisse Darstellungskosten aus. Durch Anwendung einer großen relativen Menge Brennmaterial, einer großen Menge stark erhitzter und stark gepreßter Gebläseluft und passende Ofendimensionen läßt sich zwar auf eine Vergrößerung der Production hinwirken, allein diese Mittel finden ihre Grenze in dem Mehrverbrauch an Brennmaterial, in verringerter Qualität des Eisens, baldiger Erweiterung des Gestells 2c.

Hinsichtlich der Qualität des Roheisens ergiebt sich, daß

a) bei einem Maximumvolum der Verbrennungs- und Schmelzzone und einem Minimumvolum der Vorwärmzone, wobei alle Ursachen der Temperaturerhöhung vorhanden sind, ein silicium- und graphitreiches graues Roheisen entsteht. Bei phosphorhaltiger Beschickung kann sich ein graphithaltiges, aber sonst kohlenstoffarmes graues Eisen erzeugen (S. 209). Bei bedeutendem Schwefel- und Phosphorgehalte kann weißes Roheisen resultiren.

b) Bei einem Minimumvolum der Verbrennungs- und Schmelzzone und einem Maximumvolum der Vorwärmzone, wobei alle Ursachen der Temperaturerniedrigung wirksam angenommen sind, entsteht ein kohlenstoff- und siliciumarmes weißes Roheisen, welches um so kohlenstoffärmer und weißer ausfällt, je mehr Schwefel und Phosphor (hauptsächlich im Erze) vorhanden sind. Die in diesem Falle vorausgesetzte Anwendung feuchter Gebläseluft wirkt auf die Entfernung des Schwefels günstig ein.

c) Ein Minimumvolum der Kohlungszone ohne Veränderung des Volums der Reductionszone, herbeigeführt durch die gleichzeitige Thätigkeit der aufwärts wirkenden Ursachen der Temperaturerhöhung und der niederwärts wirkenden Ursachen der Temperaturerniedrigung, veranlaßt die Bildung eines weniger graphitischen und siliciumhaltigen grauen Roheisens, als das unter dem sub a) bezeichneten Falle erzeugte; dasselbe ist reicher an Phosphor und Schwefel, als das unter b) erwähnte Eisen.

d) Bei einem Maximumvolum der Kohlungszone und einem Minimumvolum der Vorwärm-, Schmelz- und Verbrennungszone — veranlaßt durch gleichzeitige Thätigkeit der aufwärts wirkenden Ursachen der Temperaturerniedrigung und der niederwärts wirkenden Ursachen der Temperaturerhöhung — erfolgt ein weißes Roheisen, bei schwer reducirbaren Erzen weniger kohlenstoffarm und etwas siliciumreicher als im zweiten Falle, und bei leicht reducirbaren Erzen noch weniger kohlenstoffarm oder schon grau, letzteres, wenn eine hinreichende Menge kalter Gebläseluft von geringer Pressung und weiche Holzkohlen in hinreichender Menge angewandt werden. Bei Abwesenheit von Schwefel und Phosphor ist das graue Eisen ausgezeichnet fest und zur Stabeisenbereitung sehr geeignet. Bei weniger Brennmaterial geben solche Erze Spiegeleisen. Bei einem Schwefel- und Phosphorgehalt der Beschickung fällt dieser im Eisen geringer aus als im zweiten Falle, wenn der Phosphor weniger sich im Erze befindet.

Leitung des Hohofenbetriebes. Es ist die Aufgabe des Hüttenmannes, bei gegebenen Schmelzmaterialien mit dem geringsten Aufwande an Brennmaterial Roheisen von gewissen Eigenschaften zu erzeugen, welches sich für bestimmte Zwecke eignet, nämlich Spiegeleisen, weißes oder graues Roheisen (S. 101 ff.). Die Entstehung dieser Eisensorten hängt unter sonst gleichen Umständen hauptsächlich von dem Quantitätsverhältniß zwischen Beschickung und Brennmaterial, also von der Temperatur ab, und es können darnach drei verschiedene Arten des Schmelzganges eintreten: übergaarer Gang, Gaargang und Rohgang.

Der Ofen geht gaar, regelmäßig, normal, wenn bei einem richtigen Quantitätsverhältniß zwischen Beschickung und Brennmaterial dasjenige Roheisen erfolgt, welches man haben will, und sich kein Eisen verschlackt. Beim übergaaren Gange ist das Brennmaterial in zu reichlicher und beim Rohgange in zu geringer Menge vorhanden, in welchem letzteren Falle neben weißem Eisen eine eisenhaltige Schlacke entsteht.

Zur Erkennung des jedesmaligen Ofenganges dienen als Merkmale die Beschaffenheit des Roheisens und der Schlacke, das Verhalten der Schmelzmassen vor der Form und das Verhalten der Gicht- und Tümpelflamme.

Bei Führung des Ofenbetriebes auf die verschiedenen Eisensorten ist Nachstehendes zu berücksichtigen:

1) Die Hauptbedingungen zur Darstellung eines grauen Roheisens sind: ein großes Volum der Schmelzzone (S. 213), hervorgebracht durch ein reichliches Verhältniß des Brennmaterials zum Erze und nicht zu geringe Windcapacität (Menge und Pressung der Luft, heiße Luft), die Anwendung der besseren, dichten Arten der Holzkohle, möglichst schwefel- und aschenarmer Kohks oder nicht backender Steinkohlen (Anthracit) und Oefen mit meist engem und hohem Gestell. Zu aschenreiche Kohks und Steinkohlen überziehen sich in den unteren Ofentheilen mit einer Aschenkruste, verbrennen nur unvollständig und wirken der Entstehung des grauen Eisens entgegen, desgleichen auch eine sehr unreine, Schwefel und Phosphor enthaltende Beschickung.

a) Der Gaargang wird durch folgende Merkmale angezeigt:

α) Das Roheisen (S. 101) enthält bei nicht zu

lichtgrauer Farbe 2 bis 3 Proc. Graphit, 1 bis 2 1/2 Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff, 1/2 bis 2 Proc. Silicium und wenig, mitunter sehr wenig Schwefel und Phosphor, zeigt beim Abstechen ohne Funkensprühen eine röthlich weiße Farbe und erstarrt mit ziemlich horizontaler Oberfläche. Dasselbe ist zur Gießerei und Stabeisenfabrikation anwendbar, weich, schreckt im Sande nicht leicht ab, hat einen feinkörnigeren, egaleren Bruch als das übergaare Eisen, besitzt mehr Haltbarkeit und wird um so dichter und härter, je heller der Bruch erscheint. Soll dasselbe nur zum Frischen verwandt werden, so sucht man durch erhöhten Erzsatz, bei einem sogenannten halbirten Gange, ein weniger graphithaltiges Eisen zu erzeugen. Bei lichtgrauer Farbe enthält das Roheisen vom Gaargange nur 1,5 bis 2 Proc. Graphit und selten über 3 Proc. Kohlenstoff im Ganzen, ist durch Schwefel oder Phosphor oder durch beide zugleich bis 2 Proc. und mehr verunreinigt und enthält viel Silicium, 1 bis 3 Proc. und mehr. Bei bedeutendem Phosphorgehalte wird es sehr spröde.

Soll aus Spatheisensteinen und ähnlichen leichtflüssigen Erzen graues Roheisen gewonnen werden, so müssen dieselben durch passende Zuschläge strengflüssiger gemacht und bei höherer Temperatur in engeren Gestellen (S. 164) verschmolzen werden. War die Temperatur nicht sehr hoch und das Eisen nicht sehr siliciumhaltig geworden, so hat dasselbe stets eine stärkere Tendenz zum Weißwerden, als das übrige graue Roheisen. Thoniger und kieseliger Sphärosiderit geben leichter graues Roheisen als Spatheisenstein. Die leichtflüssigen Kohleneisensteine Westphalens geben in hohen, engen Gestellen ein weißes Eisen, indem die heißen Gase in denselben rasch aufsteigen und den Eisenstein vor der Reduction zum theilweisen Schmelzen bringen; ein weites Gestell mit gleichmäßig durch 4 bis 6 Düsen vertheiltem Wind giebt graues Roheisen. In Schweden erzeugt man siliciumreiches halbirtes Roheisen zum Geschützguß durch Anwendung hauptsächlich der Erze von Ferolla in Südermanland, vorwaltend krystallinischer Magneteisenstein mit groben Quarzkörnern nebst etwas Oligoklas, Amphibol und Schwefelkies. Die schwächer als gewöhnlich gerösteten Erze sind wegen des Quarzgehalts schwerschmelzig; ein geringer Schwefelgehalt scheint die Festigkeit des Kanoneneisens zu erhöhen, während Phosphor schadet. Soll Eisen zum Maschinenguß in Schweden erzeugt werden, so vermindert man bei gleich bleibender Kohlenmenge den Erzsatz, um durch einen gaareren Gang graues Roheisen und leichtere Arbeit zu erlangen, oder wendet leichterreducirbare und leichtschmelzbarere Erze an, welche nicht von so quarziger Beschaffenheit zu sein brauchen. Man braucht auf 100 Th. Roheisen 170 bis 180 Th. Kohlen, das Eisen muß beim Abstechen flüssiger sein, als zum Geschützguß, es ist nach dem Abkühlen feinkörnig, mehr oder weniger dunkelgrau und ohne alle weißen Theile, bei porzellanartiger Schlacke. Dieses Eisen ist siliciumärmer, aber reicher an Erdmetallen, Mangan und Kohlenstoff, als das Kanonenroheisen. Zur Herstellung von Frischroheisen verwendet man, indem die Kohlenmenge pro 100 Th. Roheisen auf 140 bis 150 Th. verringert wird, die leichtflüssigen reichen und manganhaltigen Erze von Danemora, deren sie begleitende Erdarten für sich schon eine leichtflüssige Schlacke bilden. Auch die Erze aus der Umgegend von Arendal, Philippstadt und Gröngesberg geben ein zur Stahlfabrikation sehr gesuchtes Eisen. Die sehr reinen Erze vom Taberge in Smaland liefern ein durch Weichheit und Dehnbarkeit berühmtes, besonders zur Drahtfabrikation geeignetes Eisen und man schreibt diese Eigenschaft einem Titangehalte zu. Das Erz von Gröngesberg enthält viel phosphorsauren Kalk und liefert ein mehr oder weniger kaltbrüchiges Stabeisen. Die Wiesenerze geben ein sehr dünnflüssiges Eisen mit bis 6 Proc. fremdartigen Bestandtheilen. Wegen seines Phosphorgehalts eignet es sich nicht zum Frischen, wohl aber zum Guß von Gegenständen, welche dünn sein müssen und weniger Festigkeit bedürfen. Mit gutem Roheisen umgeschmolzen, läßt es sich auch zum Gießen anderer, Festigkeit erfordernder Gegenstände benutzen.

β) Die Schlacken von Holzkohlenöfen fließen zähe (S. 161), teigartig über den Wallstein, lassen sich zu dünnen Fäden ausziehen, erstarren langsam und sind um so lichter aber nicht grün gefärbt, je gaarer der Ofen geht. Blaue, graue, gelbe und violette Farben rühren von unwesentlichen Umständen in der Beschaffenheit der Schmelzmaterialien her und sind nicht von Einfluß. Die ursprünglich meist glasigen Schlacken nehmen in Folge des verschiedenen Grades der Abkühlung die verschiedenste Structur an. Bei rascher Abkühlung bleiben sie glasig, werden dagegen um so steiniger, je langsamer dieselbe erfolgt. Beim Uebergießen mit Wasser blähen sie sich auf und geben oft unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas eine bimssteinartige Masse. Die kalkreicheren Kohksschlacken fließen dünn, erstarren rasch und werden dann um so steiniger, je basischer sie sind. Die Farben sind bald licht, bald erbsengelb, blau, lauch- und olivengrün von einem Mangan- und nicht vom einem Eisengehalt.

γ) Die Form ist frei von Ansätzen, beim längeren Hineinschauen in dieselbe gewahrt man ein ruhiges Schmelzen des Roheisens und der Schlacke.

δ) Gicht- und Tümpelflamme rauchen, setzen einen weißen Beschlag (Gichtrauch) ab und brennen meist mit einer blauen oder violetten, an den Spitzen gelblichen oder röthlichen Farbe. Dabei ist die Gichtflamme lebhaft und entweicht mit hörbarem Geräusch. Die bezeichnete Farbe und das Rauchen der Gichtflamme deutet auf eine hinreichende Temperatur im Ofen, bei welcher sich gewisse Substanzen verflüchtigen (kohlensaures Kali, Zink, Kieselverbindungen) und jene Wirkungen hervorbringen. Reines Kohlenoxydgas brennt blau, kohlensaures Kali und Kieselerde färben die Flamme violett bis gelblichweiß, Zinkoxyd weiß, Kohlen-, Erz- und Kalkstaub, sowie die Asche der Brennmaterialien röthlichgelb, Verkohlungsproducte von rohen Brennmaterialien gelb und gelbroth.

b) Beim übergaaren Gang entsteht:

α) Ein mit Graphit überladenes dickflüssiges Roheisen in Folge eines überreichen Brennmaterialquantums und einer bedeutenden Menge stark gepreßten

und erhitzten Windes, kurz aus alle den S. 213 angeführten Ursachen der Temperaturerhöhung. Nur bei sehr unreiner Beschickung erzeugt man absichtlich ein solches Roheisen. Durch Zulegen an Beschickung bei unverändertem Kohlensatz läßt sich der übergaare Gang leicht in einen gaaren Gang zurückführen. Um die Bildung eines solchen auch bei anhaltendem Gaargange sich erzeugenden Eisens zu vermeiden, giebt man in Oberschlesien zu gewissen Zeiten mehrere sogenannte scharfe Gichten, d. h. mehr Beschickung als gewöhnlich enthaltende Gichten. Dieses Verfahren ist dem Einbringen von Eisenstein in die Form (Füttern des Ofens) vorzuziehen, weil dabei das Gestell mehr angegriffen wird.

Das übergaare Roheisen ist gewöhnlich grobkörnig, enthält Graphitblättchen sichtlich eingemengt, wodurch der Bruch unegal wird, hat starken Metallglanz bei dunkler bis schwarzgrauer Farbe, ist in Folge ausgeschiedenen Graphits oberflächlich runzlich mit hervorstehenden Kanten, dabei sehr weich und mürbe und eignet sich am besten zum Schmelzen in Cupolo- oder Flammöfen, wo es dann einen schönen, dichten, grauen und weichen Guß giebt. Bei directer Anwendung zur Gießerei entstehen wenig dichte, stumpfkantige Güsse und beim directen Verfrischen erfolgt unter bedeutendem Zeit- und Brennmaterialaufwande ein großer Eisenverlust.

β) Die Schlacke ist sehr zähe, zu dünnen durchsichtigen Fäden ausziehbar, glasig, beim Erstarren undurchsichtig, emailartig oder erdig ohne grüne Färbung, zuweilen mit Graphitblättchen überzogen.

γ) Die Form erscheint heller als beim Gaargang, erhält leichter Ansätze (naſ't), zeigt aber ein ruhiges Schmelzen.

δ) Gicht- und Tümpelflamme rauchen stärker und erscheinen mehr weißgrau bis blauweiß.

c) Rohgang oder übersetzter Gang kann durch die S. 213 aufgezählten Ursachen entstehen, welche eine Temperaturerniedrigung herbeiführen, als: zu großer Erzsatz im Verhältniß zur Brennmaterialmenge, Verstopfungen im Ofenschachte durch Ansätze oben im Schacht, in der Rast oder im Gestell, Schadhaftwerden der Ofenwände, zu dicht liegende Beschickung, mürbes Brennmaterial, feuchtes, schlecht verkohltes oder zu grobes Brennmaterial, durch Abkühlung, Kippen der Gichten, Durchrollen des Erzes, leichtschmelzige und sehr unreine Beschickung, unregelmäßiges Aufgeben der Schmelzmaterialien, namentlich bei niedrigeren Oefen und feinem Eisenstein, unterlassene Reinigung des Gestells und der Form 2c.

Der Rohgang äußert sich:

α) Durch Entstehung eines weißen Roheisens (grelles Roheisen). Das in Folge der Temperaturerniedrigung unvollständig reducirte und gekohlte Eisen wird, bei gleichzeitiger Verschlackung eines Theils Eisenoxydul, im Gestell noch weiter entkohlt, in Folge der oxydirenden Einwirkung des unvollkommen reducirten Erzes und der Gebläseluft, und es kann das kohlenarme Eisen nur durch einen gewissen Gehalt an Schwefel oder Phosphor seine Flüssigkeit erhalten. Sind diese nicht vorhanden, so kann eine Entkohlung des Eisens bis zum Frischeisen stattfinden, welches störende Ansätze an der Form und im Gestell bildet. Bei schwefel- und phosphorfreier Beschickung würde man solches Eisen zur Stabeisenfabrikation benutzen können, wenn sich ein längerer Betrieb darauf fortsetzen ließe. Beim Abstechen fließt das Eisen mit blendend weißer Farbe und Funkensprühen, wird bald röthlichgelb und roth und erkaltet schnell. Im erkalteten Zustande hat solches grelles Eisen eine convexe Oberfläche, in der Regel mit runden Vertiefungen, wie Blatternnarben aussehend. Im flüssigen Zustande bewegen sich ausgeschiedene Schwefel-, Silicium- und Manganverbindungen als runde dunkle Partien auf der Oberfläche desselben in großer Eile (Probe der Förmer S. 103) und nach dem Erkalten finden sich darunter die oben erwähnten Vertiefungen, welche bei mattgrellem Eisen keine scharfen Kanten haben, sondern matt ausgeflächt sind, während bei hitzigem grellen Eisen die Löcher rund und mit scharfen Kanten erscheinen. Dieses Eisen ist nicht mit demjenigen Weißeisen zu verwechseln, welches durch plötzliche Abschreckung von grauem oder halbirtem Eisen entsteht, das alle Bestandtheile derselben, namentlich den sämmtlichen Kohlenstoffgehalt, allerdings den Graphit in sehr feiner Vertheilung oder in chemisch gebundenen Kohlenstoff umgewandelt, enthält.

β) Die Schlacke ist hellgrün bis dunkelgrün, ja schwarz, leicht- bis dickflüssig, erstarrt rasch, läßt sich nicht zu Fäden ziehen und schließt bei blasiger und mürber Beschaffenheit Eisenkörner und Kohlenstückchen ein. Schlacken aus Kokshohöfen sind oft kolophongelb, braun und schwarz und mehr oder weniger matt.

γ) Die Form leuchtet schwächer, naſ't leicht und erhält Ansätze von Frischeisen, es kocht vor derselben, indem das unreducirte Eisenoxydul auf das gekohlte Eisen oxydirend einwirkt und eine Gasentwicklung hervorbringt.

δ) Gicht- und Tümpelflamme sind matt, mehr gelblich und röthlich gefärbt, erstere entläßt einen ziemlich starken bläulichgrauen Rauch, letztere raucht wenig, nimmt aber, wenn starke Versetzungen im Ofen stattfinden, zu. Der Gichtenwechsel ist weniger lebhaft und zuweilen unregelmäßig. Die Temperatur der Gichtgase nimmt anfangs zu, dann aber ab.

Um den Rohgang abstellen zu können, müssen dessen Ursachen richtig erkannt werden, was häufig nicht ohne Schwierigkeiten ist. Ist eine Veränderung in den Satz- und Beschickungsverhältnissen erforderlich, deren Wirkung aber erst sich nach 12 bis 24 Stunden kund geben kann, so hilft man sich bis dahin erforderlichen Falles durch Schwächung oder stärkere Erhitzung der Gebläseluft, Reinigung des Gestells, Einbringen von Kohlen durch die Form u. dgl. m. Gichtschwamm muß, wenn er vorhanden, ohne Beschädigung des Mauerwerks abgeschlagen werden.

Außer diesen verschiedenen Arten des Schmelzganges des Ofens bei Erzeugung von grauem Roheisen lassen sich noch folgende unterscheiden:

d) Kaltgaarer Gang bei Anwendung einer geringeren Menge weniger gepreßten und kalten Windes als beim Gaargange, und einer hinreichenden Quantität Brennmaterial. Unter diesen Umständen erfolgt aus reinen Erzen mit Holzkohlen ein graphit- und siliciumarmes, zum Frischen sehr geeignetes graues Roheisen,

allerdings bei einem verhältnißmäßig hohen Brennmaterialverbrauch und geringer Production. Lichte Farbe und matter Glanz deuten auf fehlerhafte Beschaffenheit. Dasselbe enthält 1 bis 2 Proc. Graphit, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff, $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Silicium und gewöhnlich nicht viel Schwefel.

e) Heißgaarer Gang, wobei man durch Anwendung einer größeren Menge heißer und stärker gepreßter Luft eine Brennmaterialersparung erzielen will. Dabei resultirt ein siliciumreicheres graues Roheisen mit verschiedenem Graphitgehalt, je nach der Beschaffenheit der Schmelzzuschläge, gewöhnlich mit 2 bis 3 Proc. Graphit, 1 bis 2 Proc. chemisch gebundenem Kohlenstoff, 1 bis 3 Proc und mehr Silicium, und unter sonst gleichen Umständen mit mehr Schwefel und Phosphor als das graue Eisen von gaarem Gange und weniger als das lichtgraue von heißgaarem Gange, welches letztere 1 bis 2 Proc. Graphit, zuweilen noch weniger als 1 Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff, 1 bis 3 Proc. Silicium und mehr, und bis 2 Proc. und mehr Schwefel enthält. Bei reinen Erzen erfolgt ein schwarzgraues graphitreiches Eisen mit bis 4 Proc. Graphit; enthielt die Beschickung ꝛc. Schwefel oder Phosphor, so wird die Farbe lichter. Das schwarzgraue Roheisen enthält 3 bis 4 Proc. Graphit, 1 bis $2\frac{1}{2}$ Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff, 1 bis 3 Proc. Silicium und unter sonst gleichen Umständen weniger Schwefel und Phosphor, als das graue Roheisen von heißgaarem Gange. Bei Anwendung von Kohks oder Anthracit und einer sehr großen Windmenge mit starker Pressung steigert sich der Gesammtkohlenstoffgehalt bis auf 6,5 Proc. Die Schlacke ist oft mehr oder weniger eisenhaltig und ihr fehlt die Graphiteinmengung. Gicht- und Tümpelflamme zeigen in weniger hohem Grade die Charaktere des übergaaren Ganges. Man erzeugt solche Eisensorten gewöhnlich bei einem schwefelreicheren Erz oder Brennmaterial, um bei der hohen Temperatur den Schwefel möglichst durch vermehrte Kalkzuschläge in die Schlacke zu führen, außerdem auch ein billiges Material zu erzeugen, welches nach dem Umschmelzen mit anderen besseren Roheisensorten zur Gießerei, seltener durch Raffiniren zum Frischen tauglich gemacht wird. (Schottische Roheisensorten aus Kohleneisenstein.)

f) Trockener Ofengang tritt bei sehr reicher Beschickung und zu geringer, zu leichtflüssiger oder zu schwerflüssiger Schlacke ein und äußert sich durch ein mehr Weißwerden des nicht gehörig gegen den Wind geschützten Roheisens. Die Schlacke ist eisenhaltig, Gicht- und Tümpelflamme deuten auf guten Gang. Bei eintretender Temperaturerniedrigung entsteht Rohgang.

2) Die Erzeugung des weißen Roheisens zur Stabeisen- und Stahlfabrikation wird begünstigt durch eine nicht zu hohe Temperatur der Schmelzzone, durch Anwendung leichtflüssiger reiner Eisensteine und eines Brennmaterials (Holz, Holzkohlen, Kohks und Steinkohlen), welches möglichst frei von Schwefel und Phosphor ist und nicht zu schwer verbrennt. Letzteres wird im Verhältniß zur Beschickung in geringerer Menge angewandt, als zur Darstellung von grauem Eisen, und die Schmelzöfen werden zur Beschleunigung des Schmelzganges bei mehr oder weniger steilen Rasten mit niedrigen und weiten Gestellen versehen. Im Vergleich zur Erzeugung des grauen Roheisens wendet man eine geringere Menge meist kalter und weniger gepreßter Gebläseluft an, oder man vermindert bei verstärktem Winde die Brennmaterialmenge. Am passendsten erzeugt man die weißen Eisensorten wegen eines Mangangehalts aus reinen leichtflüssigen Spatheisensteinen, Sphärosideriten und Brauneisensteinen. Das häufig aus weniger leichtflüssigen und unreinen Erzen erzeugte weiße Roheisen giebt beim Verfrischen ein geringeres Product oder größere Abgänge. Ein mit Holzkohlen aus unreiner Beschickung erblasenes weißes Eisen kann schlechter sein, als ein aus reiner Beschickung mit Kohks dargestelltes. Man wendet meist Blauöfen (S. 174) mit weitem Gestell und enger Gicht (S. 184) an.

Bei der Production des weißen Eisens kommen ähnliche Unordnungen vor, als bei grauem, und es kann dann der Gaargang durch dieselben Umstände in Rohgang übergeführt werden. Die Merkmale für beide Arten des Ofenganges sind dieselben, wie beim grauen Roheisen, und letzterer äußert sich besonders durch Entstehung eines kohlenstoffarmen weißen Eisens und einer eisenhaltigen Schlacke, seltener und nur ganz vorübergehend bildet sich ein lichtgraues oder halbirtes Eisen. Durch eine kurze Anwendung von schwach erwärmter Gebläseluft läßt sich der Rohgang meist in Gaargang zurückführen. Erfolgt aus sehr schwefel- und phosphorreichen Erzen selbst bei hoher Temperatur und hinreichender Brennmaterialmenge ein weißes Roheisen ohne rohe Schlacke, so nennt man den Ofengang heißgaar.

Die verschiedenen Arten des weißen Roheisens lassen sich unter nachstehenden Umständen erzeugen:

a) Das Spiegeleisen (S. 104) mit bis 5 Proc. chemisch gebundenem Kohlenstoff, bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. Silicium und sehr wenig oder gar keinem Phosphor und Schwefel stellt man am besten aus phosphor- und schwefelfreien, sehr leicht reducirbaren und sehr leicht schmelzbaren Erzen (Spatheisenstein, reinerem Sphärosiderit) in Oefen mit weitem Gestell mit Holzkohlen und kalter Luft dar. Wegen des leichten Schmelzganges bilden sich weniger leicht Ansätze und Versetzungen im Gestell, weshalb die Brust des Hohofens geschlossen sein kann (Blauofen), wodurch eine Brennmaterialersparung herbeigeführt wird. Bei der angegebenen Natur der Eisensteine und des Brennmaterials sättigt sich das Eisen bei einer großen Räumlichkeit der Kohlungszone vollständig mit Kohle und nimmt bei der in der kleinen Schmelzzone herrschenden niedrigen Temperatur kein oder nur wenig Silicium auf, zumal die Schlacke nicht hoch silicirt und manganhaltig ist. Das Spiegeleisen pflegt gewöhnlich manganhaltig zu sein und wirken die bereits angegebenen Umstände auf einen größeren Mangangehalt hin. Aus schwer reducirbaren und schwerschmelzigen, wenn auch ganz reinen Erzen läßt sich demnach kein Spiegeleisen erzeugen. Während der Bildung desselben wegen ihres Schwefelgehalts und ihres hohen pyrometrischen Wärmeeffects Kohks entgegenwirken, sind die Holzkohlen sehr anwendbar, weil sie eine geringere Temperatur in der

Schmelzzone geben und durch Bildung von Cyankalium aus ihrer alkalireichen Schlacke die Kohlung befördert wird. Man wendet jedoch, z. B. in Siegen, auch reine, aus gewaschenen Steinkohlen erzeugte, nicht zu dichte Kohks und selbst heiße Gebläseluft bei einer passenden Weite des Gestells an.

Das aus den reinen, leichtflüssigen Danemoraeisensteinen (S. 117) erzeugte Roheisen, welches in der Provinz Upland mittelst der Wallonenschmiede zu Cementstahleisen verarbeitet wird, hat eine silberweiße, zwischen Stahlgrau und Bläulich-Zinnweiß liegende Farbe, zuweilen mit schillerndem Glanz oder Streifen auf dem Bruche, die ihm ein narbiges Ansehen geben. Die Textur ist blättrig strahlig; die Blätter sind oft groß und kreuzen sich unter unbestimmten Winkeln, es ist hart, spröde und klingend. Bei unreinen, weniger gut gerösteten Erzen darf man kein gänzlich weißes Eisen erzeugen, sondern ein dem weißen sich näherndes halbirtes, welches zuweilen ein gesprenkeltes oder streifiges Ansehen hat. Durch die Wallonische Methode verarbeitet, frischt es zu rasch und das Frischeisen hält Unreinigkeiten zurück; man muß in diesem Falle die Deutsche oder Lancashire-Frischmethode anwenden.

Erniedrigt man beim Verschmelzen von Erzen der bezeichneten gutartigen aber noch leichtflüssigeren Beschaffenheit die Temperatur im Schmelzraume durch Abbrechen an Brennmaterial, so kann sich das reducirte Eisen nicht vollständig mit Kohlenstoff sättigen und es entstehen die blumigen und luckigen Flossen (Weichfloß), von denen erstere bis 4 Proc., letztere etwa 3 Proc. Kohlenstoff, bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. Silicium und zuweilen etwas mehr Schwefel als Spiegeleisen enthalten (S. 106). Die luckigen Flossen sind ärmer an Kohlenstoff und bei noch niedrigerer Temperatur erblasen als die blumigen und enthalten größere oder kleinere Blasenräume, dadurch erzeugt, daß sich bei dem langsamen Ausfließen des dickflüssigen Eisens Wasserdampf erzeugt, welcher nicht aus dem Eisen entweichen kann. Während das Spiegeleisen dünn einschmilzt, dünngrell ist, so werden die luckigen und blumigen Flossen dabei teigartig, dickgrell, geben ihren Kohlenstoff leichter ab und frischen leichter (sind im Gegensatz zum Spiegeleisen und den grauen Roheisensorten gaarschmelzig). Schwefelhaltiges weißes Roheisen ist auch wohl blasig, wird auch vor dem Erstarren dickflüssig, durchläuft aber nicht den breiartigen Zustand des luckigen, welcher es zur Darstellung von Stabeisen so tauglich macht. Nicht alles weiße Eisen von dem Aussehen des Spiegeleisens hat dessen chemische Zusammensetzung. Entstehen bei Darstellung von luckigem Roheisen in Folge zu sehr gesunkener Temperatur Versetzungen, so bildet sich wohl ein noch niedriger gekohltes Eisen, die gekrausten Flossen, ebenfalls mit Poren, welche aber ähnlich wie Stahl und Stabeisen Anlauffarben zeigen und deren Entstehung durch Erhöhung der Temperatur entgegengewirkt werden muß.

b) Das weiße Roheisen von gaarem Gange erfolgt bei gaarer, eisenfreier Schlacke theils aus unreineren, theils aus schwerer reducirbaren Erzen, enthält bei einem bis $\frac{1}{2}$ Proc. gehenden Schwefel- und Phosphorgehalt bis 4 Proc. Kohlenstoff chemisch gebunden und, weil bei nicht zu hoher Temperatur erzeugt, weniger Silicium als graues Roheisen, selten über $\frac{1}{2}$, höchstens 1 Proc. Dasselbe wird mit Holzkohlen und Kohks erblasen und fällt, unter gleichen Umständen, bei Anwendung der ersteren besser aus. Man pflegt deshalb weißes Holzkohlen- und weißes Kohksroheisen zu unterscheiden. Wird durch irgend welchen Umstand (S. 213) die Temperatur so sehr erniedrigt, daß sich das Erz nicht gehörig reduciren und kohlen kann, so entsteht Rohgang und in Folge dessen ein kohlenstoffarmes, schwefel- und phosphorhaltiges weißes Roheisen vom Rohgange, bei grüner Schlacke, wie beim Rohgange des auf graues Roheisen arbeitenden Ofens. Wegen Mangels an besserem Material verschmilzt man häufig unreinere Eisensteine auf weißes gaares Roheisen zur Stabeisenfabrikation. Die Beschickung muß dabei aber manganhaltig sein, wenn die zur Entstehung von weißem Eisen erforderliche leichtere Schmelzbarkeit nicht durch Verschlackung von Eisen, also bei grüner oder schwarzer Schlacke herbeigeführt werden soll.

c) Roheisen vom heißgaaren Gange enthält neben Schwefel und Phosphor auch eine größere Menge Silicium. Die schwefelreiche Schlacke bläht sich beim Uebergießen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf. Solches Eisen ist zum Frischen untauglicher, als das weiße Eisen vom Rohgange.

Vom grauen zum weißen Eisen finden mannigfache Uebergänge Statt. Die Förmer erkennen aus dem Verhalten des Eisens beim Erstarren seine Tauglichkeit zur Gießerei (S. 103).

Mechanische Arbeiten beim Eisenhohofenbetriebe. Die Darstellung des Roheisens nach den angegebenen Grundsätzen erfordert hauptsächlich nachstehende, durch chemische und physikalische Grundsätze theilweise bedingte mechanische Arbeiten vor und während der Schmelzcampagne (Hüttenreise), worunter man die Zeit versteht, während welcher ein Ofen im Betriebe gewesen ist.

1) Das Austrocknen und Abwärmen des Ofens zur Entfernung der Feuchtigkeit. Von dieser Operation hängt der Gang des Ofens und die Dauer der Schmelzcampagne wesentlich ab, indem bei nicht gehöriger oder zu rascher Austreibung der Feuchtigkeit Sprünge im Ofenschachte entstehen können, durch welche Wärme entweicht und durch weitere Zerstörung des Gemäuers allerlei Unregelmäßigkeiten im Betriebe herbeigeführt werden können. Nachdem ein neugebauter Ofen einige Wochen an der Luft getrocknet ist, bringt man auf dem Boden des Hohofens einen kleinen eisernen Ofen an, oder unterhält daselbst oder im Vorheerde ein Feuer, so daß die heißen Verbrennungsproducte zur Gicht aufsteigen. Damit kein zu lebhafter Zug entsteht, ist die Gicht mit einer eisernen Platte bedeckt und gestattet der Feuchtigkeit nur durch einige Löcher Auszug. Man bekleidet dabei wohl die Seitenwände des Gestells zum Schutz gegen zu schnelle Erhitzung mit auf die hohe Kante gestellten Barnsteinen. Nachdem der Ofen auf diese Weise einige Wochen lang ausgetrocknet ist, füllt man ihn, wenn er neu ist, allmälig, nach einer Repara-

tur ganz mit Kohlen, welche unten angezündet werden. Obgleich man alle luftzuführenden Oeffnungen am Untertheil des Ofens verschließt, so dringt doch immer etwas Luft ein, die Kohlen kommen allmälig in Gluth und müssen von Zeit zu Zeit wieder ergänzt werden. Etwa einen um den anderen Tag nimmt man die aus Steinen und nassem Sande bestehende Heerdvermauerung weg, strebt die Kohlensäule durch Eisenstangen ab (Roststechen), räumt die vorhandene Asche aus, verschließt den Heerd wieder und setzt diese Arbeit bei einem neuen Hohofen 4 bis 5 Wochen und länger, bei einem mit einem neuen Kernschacht versehenen Ofen 1 bis 2 Wochen fort, indem man den Gichtdeckel zum Durchlassen der Feuchtigkeit öfters lüftet. Die Operation wird als beendigt angesehen, wenn keine Wasserdämpfe mehr aus der Gicht und den Canälen des Mauerwerks austreten.

In Frankreich bewirkt man das Abwärmen vortheilhaft durch einen Flammenofen, den man unter dem Arbeitsgewölbe aufführt und dessen Esse in den Ofen mündet. Nachdem das Maximum der Abwärmung hervorgebracht ist, füllt man den Ofen erst zur Hälfte, dann ganz mit Kohlen.

Nach Le Blanc bedarf man bei diesem Verfahren weniger Brennmaterial, man kann die Temperatur besser leiten und dadurch Beschädigungen des Mauerwerks durch Zerspringen eher vermeiden.

Den neuen Ofen zur Haßlinghauser Hütte in Westphalen hat man mittelst eines Flammenofenfeuers ausgetrocknet.

2) Das Anlassen oder Anblasen des Ofens. Diese Operation erfordert viel Aufmerksamkeit und Zeit, und alle Versuche, dieselbe abzukürzen, haben meist ungünstige Erfolge gehabt. Man begreift darunter den Zeitraum, innerhalb dessen der Ofen bei allmälig gesteigertem Erzsatz in normalen Betrieb kommt. Sobald die Kohlen einige Fuß unter das Gichtniveau gesunken sind, giebt man eine Lage Schlacken oder leichtflüssiger Beschickung auf die Kohlen, während der Heerd noch vermauert, der Wallstein noch nicht eingesetzt und das Gebläse noch nicht im Gange ist. Auf diese Erzlage (stille Gicht, weil sie ohne Zuführung von Gebläseluft niedergeht) giebt man wieder eine Lage Brennmaterial und fährt mit diesem schichtenweisen Aufgeben unter allmäligem Verstärken des Erzsatzes so lange fort, bis die erste stille Gicht, gewöhnlich nach mehreren Tagen, in den Heerd eingerückt ist. Dann wird der Heerd gereinigt, zum Schutz gegen die erste Einwirkung der geschmolzenen Massen Kohlenlösche hineingeworfen, Form und Wallstein eingesetzt und das Gebläse mit halber Windpressung angelassen. Dann zieht man Kohlen in den Vorheerd, bedeckt diese mit einer Thonschicht, welche nach dem Erhärten die Wärme mehr zusammenhält, schafft etwa alle 2 Stunden den Thonüberzug weg und reinigt den Heerd mit eisernen, vorn gekrümmten Stangen (Rengeln) von anhaftenden teigigen Massen. Hat sich der Heerd mit flüssigen Schlacken gefüllt, so läßt man dieselben durch den Stich ab und nach 12 bis 16 Stunden nach dem Anlassen des Gebläses auch das kohlenstoffarme, weiße Roheisen. Von jetzt an verstärkt man allmälig den Erzsatz und die Pressung des Windes, sticht alle 8 bis 10 Stunden das Roheisen ab, reinigt jedesmal den Heerd und fährt so fort, bis der Ofen nach mehreren Wochen in normalen Gang gekommen ist.

Zur Haßlinghauser Hütte in Westphalen wurde der nach schottischem Muster gebaute Kohkshohofen Nr. I. (siehe oben) vom 17. November 1855 bis 25. März 1856 mittelst eines vor die Heerdöffnung gebauten Flammofens ausgetrocknet, von da an angewärmt, am 27. März der erste Rost geschlagen und diese Operation bis zum 22. Mai täglich einmal vorgenommen. Am 14. Mai gab man den ersten Erzsatz, bestehend aus 500 Pfd. Erz, 250 Pfd. Kalkstein und 1600 Pfd. oder 32 Scheffel Kohks, nachdem zum Anwärmen 500,000 Pfd. Kohks verbraucht waren. Vom 22. Mai an schlug man täglich zwei Roste, erhöhte die Erzsätze von 5 zu 5 Sätzen um 100 Pfd. und den entsprechenden Kalksteinzuschlag um 50 Proc. und blies am 27. Mai, nachdem die Erzgichten ins Gestell gerückt und Wallstein nebst 3 Formen eingesetzt waren, mit $1\frac{1}{2}$-zölligen Düsen und $1\frac{3}{4}$ Pfd. Pressung an. Nach 8 Stunden wurde die erste gut geschmolzene Schlacke abgelassen und am 28. Mai Abends der erste Abstich vorgenommen. Bis zum 7. Juni legte man allmälig 6 Formen ein und erhöhte den Satz auf 2000 Pfd. Erz und 1000 Pfd. Kalkstein, wobei alle Erscheinungen des Gaarganges vorhanden waren. Das Eisen war halbirt, wurde aber grau, nachdem man am 12. Juni warmen Wind angewandt. Der Satz konnte bei Düsen von 20 Linien und einer Pressung von $2\frac{5}{8}$ bis 3 Pfd. auf 2300 Pfd. Erz und 1100 Pfd. Kalkstein erhöht werden. Allmälig gelangte man bei 26 Linien weiten Düsen und $3\frac{1}{2}$ bis 4 Pfd. Pressung zu einer täglichen Production von 40- bis 50,000 Pfd. grauem Roheisen.

In England setzt man 4 bis 5 Wochen lang nach dem Anblasen nach und nach Düsen von verschiedenem Durchmesser ein, läßt Erz- und Kohlensätze etwa 10 Tage unverändert, steigert erstere allmälig 3 bis 4 Wochen lang, arbeitet nach angelassenem Gebläse öfters den Heerd aus, nachdem etwa 12 Stunden nach dem Anblasen Schlacken erschienen sind. Etwa 10 Stunden nach den Schlacken kommt Roheisen, welches nach etwa 60 Stunden abgestochen wird. 18 Stunden später erfolgt ein zweiter Abstich und alle 12 Stunden ein folgender. Voller Satz und volles Gebläse werden erst 10 bis 12 Wochen nach dem Anblasen gegeben. Die Temperatur muß anfangs nur so hoch sein, daß die Steine im Gestell, ohne ihre Lage zu verändern, von der Schlacke glasirt und dadurch gegen die nachtheilige Einwirkung des Metalls geschützt werden. Wird anfangs zu viel und zu stark gepreßter Wind genommen, so lockern sich die Gestellsteine durch starke Ausdehnung auf, durch die niedergehenden Gichten können Steine herausgerissen werden und bei gleichzeitigem hohen Erzsatz entstehen hitzige Schlacken, welche fressen und wegen ihrer Leichtflüssigkeit keine Glasur bilden. Zwar erhöht man bei einem solchen Verfahren die Production anfangs rasch, aber sie sinkt bald bei bedeutendem Brennmaterialverbrauche und der Ofen muß ausgeblasen werden.

3) Regelmäßiges Aufgeben der Gichten (Chargiren). Die relativen Mengen von Beschickung und Brennmaterial, welche auf einmal in verschiedenen Lagen

im Hohofen ausgebreitet werden, nennt man Gichten. In der Regel wendet man, wenn der Ofen in normalen Gang gekommen ist, die Brennmaterialgicht unveränderlich an und vergrößert oder vermindert die Erzgicht (Satz) nach den eintretenden Umständen (Ofengang, Tragfähigkeit der Kohlen rc.). Die Größe der constanten Brennmaterialgicht hängt ab von der Höhe und dem Kohlensackdurchmesser der Oefen, von der Schmelzbarkeit der Beschickung und der Beschaffenheit des Brennmaterials. Weite Oefen erfordern verhältnißmäßig große Brennmaterialgichten, damit diese noch gehörig dick bleiben und kein Erz durchrollen lassen, wenn sie in den Kohlensack kommen.

Strengflüssige Erze bedürfen größerer Brennmaterialgichten und bei Kohks wendet man wegen ihrer Schwerverbrennlichkeit Gichten von geringerem Volum an, als bei den poröseren Holzkohlen. Letztere müssen möglichst von gleicher Größe und bei ein und demselben Hohofen thunlichst von einer Art, hart oder weich, sein.

Ueber die zweckmäßigste Größe der Brennmaterialgichten findet man die verschiedensten Angaben. Sie beträgt nach Le Blanc und Walter bei Holzkohlenöfen von 25 bis 40 Fuß Höhe 10 bis 70 Cubikfuß, bei Kohksöfen von 40 bis 50 Fuß 20 bis 35 Cubikfuß, nach Karsten bei Holzkohlenöfen von 30 bis 40 Fuß Höhe 28 bis 30 Cubikfuß, ja nur 15 bis 20 Cubikfuß bei festen Holzkohlen und locker liegendem Erz, und bei Kohksöfen von 40 bis 50 Fuß 12 bis 20 Cubikfuß. Die bedeutende Abweichung dieser Zahlen scheint in der Anwendung verschiedener Windmengen begründet zu sein. Nach Mayrhofer muß die Höhe der Kohlengichten, im Kohlensack ausgebreitet, höchstens 5 Zoll, bei Kohks 4 Zoll betragen. Auf russischen Hütten kommen bei 40 bis 50 Fuß hohen Holzkohlenöfen Brennmaterialgichten von 70, 80 bis 125 Cubikfuß vor, auf deutschen Hütten bei Oefen von 30 Fuß Höhe von 16 bis 32 Cubikfuß; in Schweden und Norwegen bei 30 Fuß hohen Oefen bis 50 Cubikfuß; in belgischen Kohksöfen etwa 32 Cubikfuß, in schlesischen 40 bis 43 Cubikfuß.

Zu Gleiwitz enthält eine Gicht durchschnittlich 2 Tonnen Kohks, 622 Pfd. Eisenstein und 198 Pfd. Kalkstein, woraus 163 Pfd. Eisen erfolgen, ein Ausbringen von 26,2 Proc.; wöchentliche Production 864 Ctnr.

Zur Haßlinghauser Hütte besteht eine Kohksgicht aus 4 Wagen à 400 Pfd. Kohks, der Satz für graues Roheisen aus 2100 Pfd. Erz und 1100 Pfd. Kalkstein, für halbirtes aus 2300 bis 2400 Pfd. Erz, so daß auf 1 Pfd. Eisen resp. 1,5 und 1,54 Pfd. Kohks verbraucht werden.

Am zweckmäßigsten geschieht das Aufgeben der Erz- und Kohlengichten nach dem Gewichte; nur bei nahe gleichbleibender Beschaffenheit der Kohlen und Kohks kann man dieselben dem Volum nach aufgeben, weil weniger das Volum, als das Gewicht von atmosphärischen Einflüssen verändert wird.

In England giebt man fast überall nach dem Maße auf, welches ein bestimmtes Gewicht Brennmaterial und Beschickung enthält. Auf größeren Werken sind jedoch auch Brückenwagen in der Schienenbahn nahe der Gicht und auf kleineren Werken gewöhnliche Schnellwagen vorhanden.

Bei ihrem Niedergange im Ofen folgen die in horizontalen Lagen aufgegebenen Gichten der Mitte des Ofens, bilden einen Trichter und entfernen sich von den Wänden, so daß wegen der Auflockerung an denselben die reducirenden Gase hier mehr in die Höhe steigen, als in der Mitte, in Folge dessen eine um so ungleichmäßigere Reduction und Kohlung eintritt, je weiter die Oefen an der Gicht sind. Nach Wachler bleiben, was die Reduction noch erschwert, namentlich nur die Kohlen an den Ofenwänden stehen, während die Erze nach der Mitte rollen.

Um diese und andere Uebelstände möglichst zu vermindern, kommt es beim Chargiren namentlich auf nachstehende Punkte an:

a) Regelmäßiges und schnelles Chargiren. Man bedient sich beim Aufgeben von Beschickung und Brennmaterial zweckmäßig größerer Gefäße (Karren, Gichtwagen), um ihren Inhalt mit einem Male auszustürzen. Giebt man in kleineren Portionen nach und nach auf, so können sich während dessen die unteren Lagen schon verrücken oder sie werden beim Aufstürzen neuer Partien zerdrückt. Sobald die Gicht bis zu einer gewissen Tiefe niedergegangen ist, muß chargirt werden. Läßt man sie zu tief sinken, so wird der Ofen beim Aufgeben einer neuen Charge zu weit nach unten hin abgekühlt und die Massen zerdrücken sich bei dem tieferen Fallen. Man bestimmt zuweilen die Tiefe, bis zu welcher die Gicht niedergehen darf, durch eine im rechten Winkel gebogene Eisenstange (Gichtmaß), deren einer Schenkel beim Einhalten in den Ofen die Beschickung eben berühren muß, wenn Zeit zum Chargiren ist. Auch machen wohl besondere Vorrichtungen durch Glockensignale auf die richtige Zeit zum Chargiren aufmerksam (Gichtwecker), indem eine auf die Beschickungssäule gelegte Eisenscheibe mit der Gicht niedergeht und, bis zu einer gewissen Tiefe gesunken, mittelst eines Hebelwerkes eine Glocke tönen läßt.

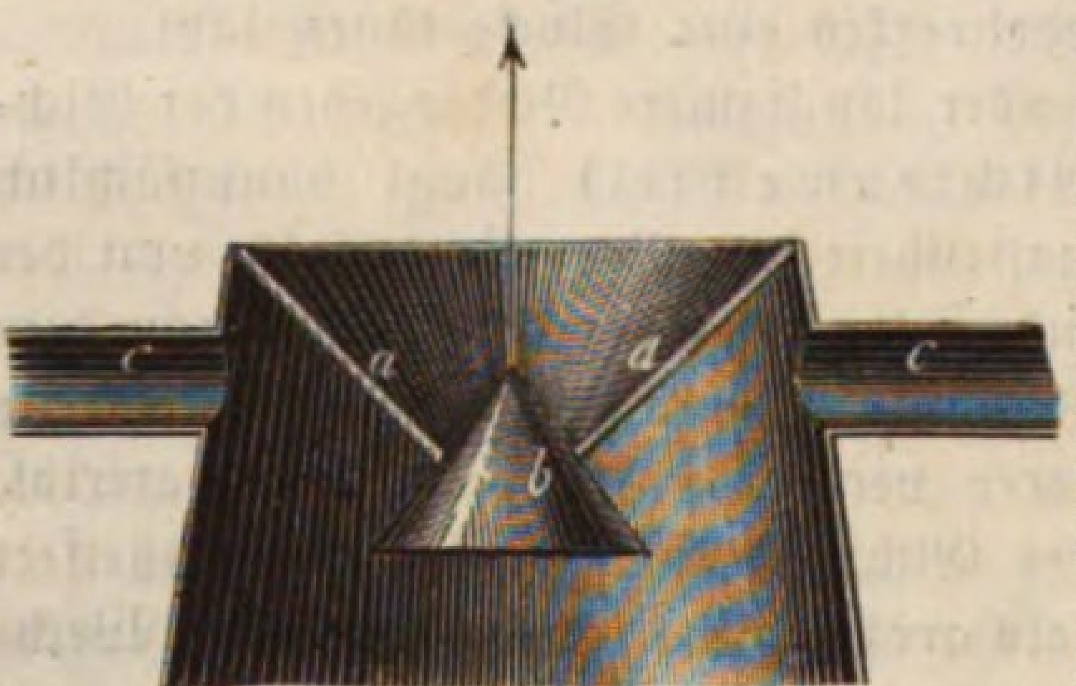
Das raschere oder langsamere Niedergehen der Gichten im Ofen (Gichtenwechsel) hängt hauptsächlich ab von der Beschaffenheit des Brennmaterials, von der Reducirbarkeit und Schmelzbarkeit des Erzes, von dem zugeführten Windquantum, von dem Ofengang rc. Je dichter und schwerer verbrennlich das Brennmaterial, desto langsamer der Gichtenwechsel, wobei der Nutzeffect des Brennmaterials größer wird, als bei raschem Wechsel. Beim gaaren Gange des Ofens findet ein ganz regelmäßiger Gichtenwechsel Statt, es sinkt die Schmelzsäule in gleichen Zeiten um gleiche Höhen unter die Gicht. Beim übergaaren Gang tritt ein, wenn auch regelmäßiger, doch beschleunigter Gichtenwechsel ein, während sich derselbe beim Rohgang erst beschleunigt, dann verlangsamt und zugleich mehr oder weniger unregelmäßig werden kann, wenn Versetzungen im Ofen stattgefunden haben.

Nach Lindauer betragen die Gichtenzeiten beim Betriebe auf graues Roheisen für Holzkohlen etwa 16, für Kohks 40 und für Steinkohlen 48 Stunden, und etwa $^3/_4$ dieser Zeit bei Erzeugung von weißem Roheisen.

b) **Gehörige Vertheilung des Brennmaterials.** Die groben Kohlen müssen zu unterst kommen, namentlich bei kleinen Erzen, dann die Zwischenräume mit kleinen Kohlen ausgefüllt werden, weil sonst ein zu starkes Vorrollen der Erze eintritt, was leicht Rohgang zur Folge hat. Bei sehr feinem Erz macht man wohl die Kohlengicht convex und den Erzsatz concav. Weil Tannenkohlen gröber, leichter zu zertrümmern und leichter verbrennlich sind, als harte Kohlen, so giebt man, wenn beide zur Verwendung kommen müssen, erstere unten hin, letztere oben darauf.

c) **Gehörige Vertheilung der Erze bei zweckmäßiger Ableitung der Gichtgase.** Breitet man die Beschickung in gleichmäßiger Lage über den ganzen Gichtquerschnitt aus, so bleiben beim Niedergang der Beschickungssäule die groben Stücke von den kleinen nahezu ungetrennt und es tritt die oben angegebene schädliche Auflockerung der Masse an den Seitenwänden ein. Stürzt man die Beschickung durch Entleeren des Gichtwagens über der Mitte der Gicht zu einem conischen Haufen auf, so rollen die dicken Stücke nach den Wänden, das Erzklein bleibt in der Mitte und es ist dann den Gasen noch mehr Gelegenheit gegeben, an der Peripherie des Ofens unbenutzt aufzusteigen. Das rationellste Verfahren ist demnach ein solches, bei welchem die dicken Stücke in der Mitte zu liegen kommen, das Erzklein aber am Rande, so daß dasselbe bei seiner dichteren Lage die Gase zwingt, mehr nach der Mitte zu gehen. Man erreicht dies bei kleineren Oefen dadurch, daß man nach dem Chargiren die groben Stücke mittelst einer Krahle nach der Mitte hinzieht und das Erzklein, nach dem Rande geschoben, etwas dicht klopft. Bei größeren Oefen gichtet man entweder die Beschickung an mehreren Stellen an der Peripherie des Ofens auf (Fig. 464), wobei die dickeren Stücke nach der Mitte rollen, oder man entleert den Inhalt des Chargirgefäßes über einem feststehenden Kegel a (Fig. 432), wo dann Alles ringförmig an die Peripherie gelangt, und von da das Grobe nach der Mitte zu rollt.

Fig. 464.



Einfacher in seiner Einrichtung ist noch der **Parry'sche** Trichterapparat (Fig. 465), bei welchem ein Trichter a in die Gicht eingehängt ist, welcher durch einen beweglichen Kegel b geschlossen wird. Die in den Trichter gestürzte Beschickung schließt die Fugen zwischen diesem und dem Kegel, wird daselbst vorgewärmt und gelangt beim Senken des Kegels rasch an die Ofenperipherie, von wo dann das Grobe nach der Mitte rollt. Auch giebt man wohl dem Gichthund einen kegelförmigen Boden oder eine sonst zweckentsprechende Einrichtung, bei welcher sich die Materialien gehörig vertheilen (**Coingt's** und **Chadffaut's** mechanische Aufgeber).

Einen Einfluß auf das gleichmäßige Aufsteigen der Gichtgase im Ofen, somit auf die gleichmäßige Reduction und Kohlung der Erze scheint auch das Verfahren bei **Ableitung der Gichtgase** zu haben. Dasselbe geschah früher meist durch seitliche Canäle c mehr oder weniger tief unter dem Niveau der Gicht (Fig. 465 und 466). Eine der gebräuchlichsten Vorrichtungen besteht darin, daß man in die Gicht einen Cylinder a (Fig. 466) einhängt, durch denselben bei abgehobenem Deckel d chargirt und die zwischen Cylinder und Ofenschacht angesammelten Gase durch einen oder mehrere Canäle c abführt. Auch bringt man unter dem Cylinder a wohl einen Vertheilungskegel e an, welcher an einem ebenfalls in die Gicht eingehängten geschlossenen Cylinder f befestigt ist.

Fig. 465.

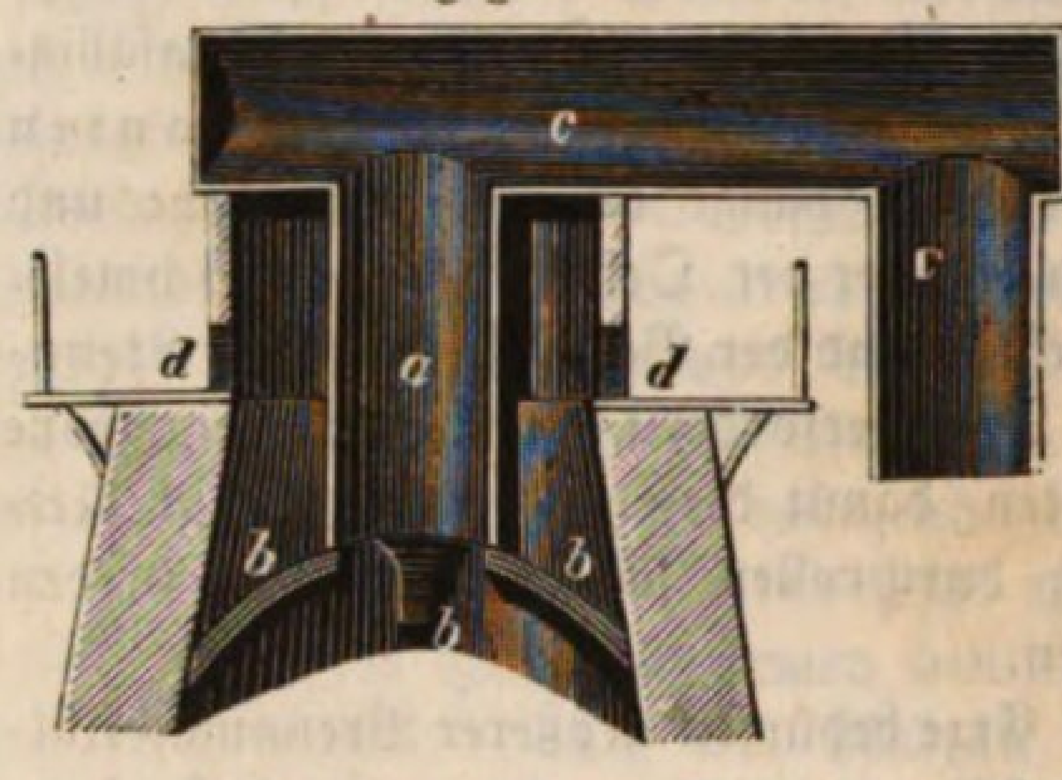
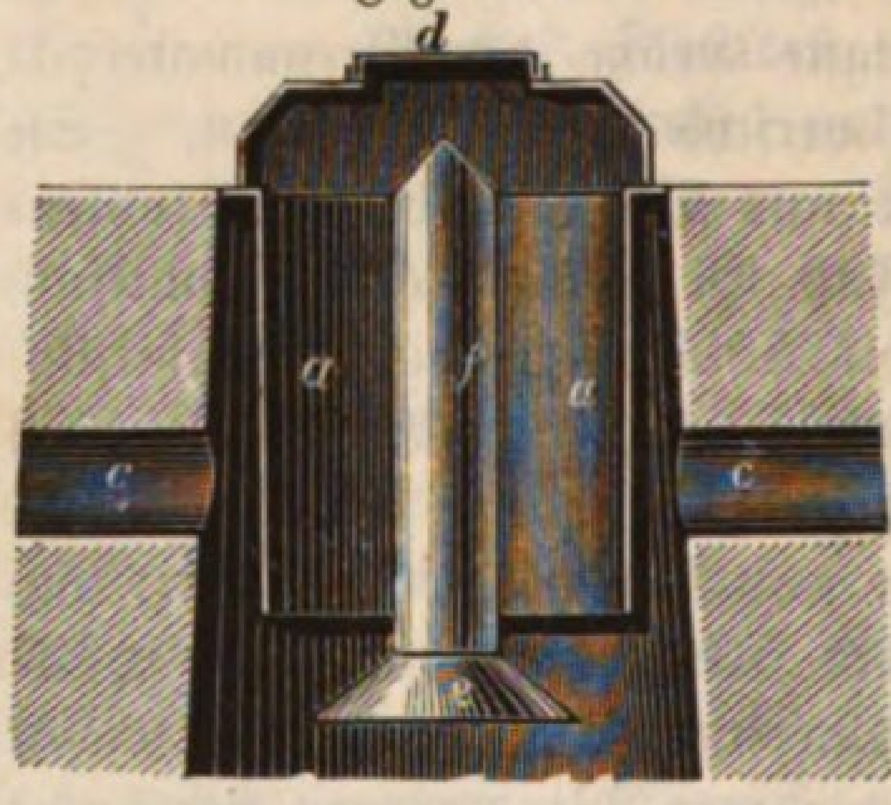


Fig. 466.



Bei einer solchen seitlichen Abführung der Gichtgase kann, namentlich bei kleineren Oefen, das schon ursprünglich vorhandene Streben der Gase, an den Wänden aufzusteigen, noch erhöht werden, weshalb man zu einem entgegengesetzten Verfahren übergegangen ist und die Gase aus der Mitte des Ofens ableitet, indem man in die Gicht einen gemauerten oder eisernen Cylinder a (Fig. 464), auf gemauertem Bogen b ruhend, bringt, zwischen diesem und der Ofenwand durch d chargirt und die Gase durch c abführt (Princip von **Darby**, **Schäffler** ꝛc.). Solchen Apparaten hat man aber wieder vorgeworfen, daß sie die Gase zu sehr von den Ofenwänden ableiten, und deshalb neuere Apparate in der Weise construirt, daß die Gase überall erst abgeführt werden, nachdem sie bei richtiger Chargirung (Grobes in der Mitte, Feines am Rande) die Beschickungssäule gleichmäßig durchdrungen haben, also oberhalb derselben. Derartige Vorrichtungen sind z. B. folgende:

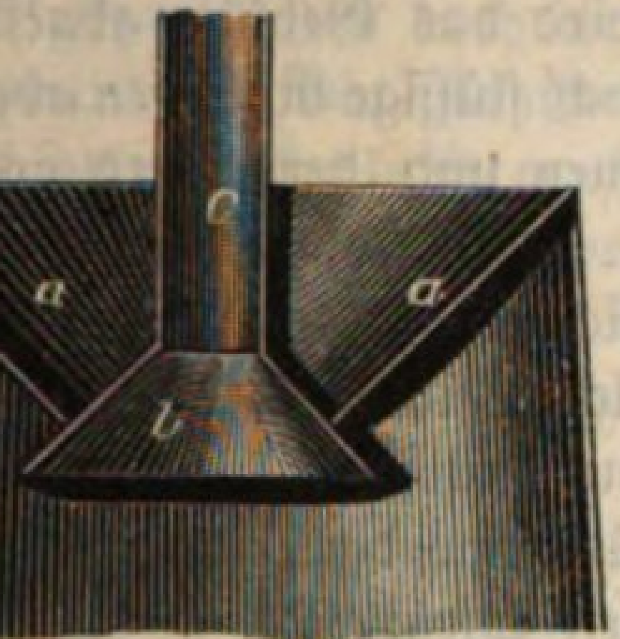
Fig. 467.



Fig. 467 (Princip von **Turley's** Gichthut, **Langen's** Gasfang ꝛc.) a Gasabführungsrohr im Niveau der Gicht. b Gichtdeckel unter Wasserverschluß mit 4 Klappen, welche beim Chargiren der Reihe nach kurze Zeit geöffnet werden, so daß nur wenig Gas ent-

weicht (Hörde). Die Beschickung fällt dabei an die Peripherie und das Grobe rollt nach der Mitte zu. — Fig. 468 Parry's modificirter Gasfang. *a* Trichter. *b* beweglicher Kegel, hohl gemacht zur Aufnahme der Gichtgase. *c* Gasableitungsröhre.

Fig. 468.



Nach v. Hoff kann jeder der vorhergehenden Apparate, mag die Abführung der Gase seitlich oder in der Mitte geschehen, zu erwünschten Resultaten hinsichtlich eines guten Ofenganges führen, wenn nur die Gase mit einer gewissen Pressung — hauptsächlich durch die Windpressung und den Gichtdurchmesser zu regeln — aus der Gicht strömen und behuf ihrer Verwendung nicht mittelst einer Esse am Ort ihrer Benutzung angesogen werden. In letzterem Falle, z. B. bei manchen Kohksohöfen mit Winderhitzungsapparat auf der Hüttensohle, rückt durch das lebhafte Saugen der Esse die Schmelzzone höher, die noch nicht völlig reducirten Erze fritten leicht und es entsteht unter vermehrtem Aufwand an Brennmaterial Rohgang; ferner wird leicht Luft mit angesogen und es entstehen explosive Gasgemenge. Es ist vortheilhaft, die Gase weniger heiß, aber frei von Wasserdampf zu verwenden, als sie heißer und feuchter zur Nutzung zu bringen, weshalb sie zweckmäßig erst in einem Kasten über einer Wasserfläche zur Condensation des Wasserdampfes geführt werden.

4) Arbeiten im und am Heerde und zwar hauptsächlich:

a) Die Entfernung der Schlacke; sobald sich der Heerd damit gefüllt hat, wird sie aus Holzkohlenöfen, wenn sie zähflüssig ist, in der Regel mit der Schlackenkrücke aus dem Vorheerd auf die mit Eisenplatten belegte Hüttensohle und dann mittelst des Schlackenhakens vom Vorheerd auf einen Haufen gezogen und von hier in noch glühendem oder vorher abgelöschtem Zustande entweder auf die Halde gefahren oder zur Abscheidung der mechanisch darin eingeschlossenen Eisenkörner (Wascheisen) gepocht. Bei Holzkohlenöfen oder bei Kohksöfen läßt man eine basische Schlacke aus dem Vorheerd in einen davor befindlichen Sumpf fließen, steckt, wenn sie noch weich ist, einen starken, oben mit mit einem Ring versehenen schmiedeeisernen Dorn hinein und hebt die erstarrte Schlacke mittelst eines Krahnes, dessen Kette in den Ring faßt, auf einen eisernen Wagen, welcher auf einer Schienenbahn zur Halde gelaufen wird. Häufig läßt man die Schlacke gleich in einen vor dem Wallstein stehenden, nach oben verjüngten eisernen Kasten laufen, dessen mit Rädern versehener Boden auf einer Schienenbahn steht und von den Seitenwänden sich befreien läßt. Nachdem sich der Kasten mit Schlacke gefüllt hat, hebt man mittelst eines Krahnes *a* den Kastenrand *b* ab und transportirt den Wagen *c* auf die Halde (Fig. 433). Mangelt es in der Nähe der Hütte an Haldensturz, so müssen die Schlackenwagen oft auf geneigten Ebenen mittelst Dampfmaschinen auf die Höhe der Halde gezogen werden, nach deren äußerstem Punkte dann Pferde die Schlackenwagen auf Schienen transportiren, z. B. zu Merthyr-Tydwill.

b) Das Ausräumen des Heerdes (Rengeln). Wenn sich Ansätze im Heerde gebildet haben, müssen dieselben sorgfältig mit einer vorn gekrümmten oder meißelartigen Eisenstange (Rengel) weggestoßen und aus dem Heerd entfernt werden.

Der Rengel liegt zuweilen in einer Kette und wird mit dem Oberbein oder mit einem Schlägel eingetrieben. Kohks- und Steinkohlenöfen erfordern eine regelmäßige Reinigung des Heerdes (etwa alle 6 Stunden).

c) Das Ausschöpfen des Roheisens. Dies geschieht mit lehmüberzogenen eisernen Kellen entweder direct aus dem Vorheerde, aus einem Schöpfheerd (S. 181) oder einem Stechheerd, wenn das Eisen zur Förmerei benutzt werden soll. In ersterem Falle wird das Eisen im Heerd durch öfteres Schöpfen leicht abgekühlt und weiß.

d) Das Abstechen des Roheisens zur Darstellung größerer Gußsachen oder zur Herstellung von Material für das Frischen und zum Umschmelzen in Cupolo- oder Flammöfen. Im ersteren Falle öffnet man bei abgestelltem Gebläse den mittelst Gestübbe (Thon und Kohle) oder Thon geschlossenen Stich (S. 179) mit einem eisernen Spieße und leitet das Eisen durch eine in Sand hergestellte Rinne in die Form; damit keine Schlacke mit in dieselbe gelangt und der Eisenstrom regulirt werden kann, setzt man in die Rinne oder Gosse das Gossen- oder Wischeisen so ein, daß dasselbe seitwärts in den Sand eindringt, unten aber eine Oeffnung läßt, durch welche das Eisen ausfließt, während die Schlacke (Gossenschlacke) von dem Gosseneisen zurückgehalten wird.

Soll das Roheisen zum Umschmelzen oder zur Stabeisenfabrikation benutzt werden, so leitet man dasselbe wie vorhin, bei Anwendung eines Wischeisens in die Hauptgosse *d* (Fig. 433) und aus dieser durch Seitencanäle in die Formen, welche in Gestalt von einigen Fuß langen, etwa 6 Zoll breiten und 3 Zoll hohen Halbcylindern oder von eingekerbten Platten in dem Formsand des Hüttenbodens dicht neben einander und vor einander gebildet sind. Man leitet das Eisen zunächst in die oberste Formreihe, indem man unterhalb des ersten Quercanals in die Gosse eine eiserne Schaufel steckt. Sobald die Formen gefüllt sind, verschließt man den ersten Nebencanal mit einer Schaufel und steckt unterhalb des zweiten Quercanals in die Gosse eine Schaufel, so daß sich die Formen der zweiten Reihe füllen und so fort. Nach dem Erkalten werden die Eisenstücke (Gänze, Plattln, Würfeleisen) aus den Formen genommen und diese erneuert. Bei Darstellung von weißem oder grauem Roheisen behuf des Frischens bestehen die Formen wohl aus mit Kalk überzogenem Gußeisen. Wenn der Heerd von Roheisen und Schlacke leer geworden ist, reinigt man ihn sorgfältig, verschließt den Stich, zieht das Brennmaterial möglichst nach vorn, wirft Kohlenklein auf den Vorheerd und läßt das Gebläse wieder ein.

e) Die Auswechselung des Wall- und Tümpelsteines, wenn dieselben theilweise weggeschmolzen, rissig oder sonst schadhaft geworden sind. Man verfährt

dabei ähnlich wie bei der Herstellung dieser Ofentheile beim Neubau des Ofens, nur muß die Schmelzsäule durch eine passende Rostvorrichtung abgefangen werden.

f) Das Füttern des Ofens, das Einbringen von Eisensteinen durch die Form in den Heerd, wenn sich bei übergaarem Gange ein graphitreiches Roheisen erzeugt, und von Kohlen, wenn Rohgang eingetreten ist.

5) Das Dämpfen des Ofens, worunter eine zeitweilige, durch Reparaturen am Gebläse, bei Mangel an Brennmaterial oder Eisenstein ꝛc. herbeigeführte Unterbrechung des Ofenbetriebes verstanden wird, ohne daß ein Ausblasen desselben stattfindet. Man läßt die Erzgichten niedergehen, füllt nur Brennmaterial und gar keine oder nur wenig Beschickung nach und verschließt Gicht, Formöffnungen und Vorheerd, nimmt auch zuvor wohl den Wallstein weg. Kommt der Ofen bald wieder in Betrieb, so braucht man die Erzgichten nicht erst ganz niedergehen zu lassen, sondern man füllt nur den durch die nicht zu vermeidende langsame Verbrennung entstandenen leeren Raum mit Kohlen. Von Zeit zu Zeit wird der Heerd gereinigt und der Gichtdeckel gelüftet, damit etwas Zug entsteht. Soll der Ofen wieder in Betrieb gesetzt werden, so giebt man wieder Erzsätze in rasch steigendem Verhältniß auf.

6) Das Ausblasen des Hohofens. Durch Veränderung der ursprünglichen Ofendimensionen, bei eintretendem Mangel an Kohlen oder Erz, oder bei sonstigen Veranlassungen, kann man zum Ausblasen des Hohofens gezwungen werden. Die Erzgichten werden allmälig verringert und zuletzt nur noch leichtflüssige Schlacken aufgegeben, bis die letzten Gichten ins Gestell eingerückt sind. Dann wird das Gebläse abgestellt, das im Heerde vorhandene noch flüssige Roheisen abgestochen, der Wallstein weggenommen und der Heerd von seinem Inhalte möglichst befreit. In Folge der zuletzt gesunkenen Temperatur bildet sich ein kohlenstoffarmes weißes, halbgefrischtes Eisen, welches sich als Eisensau auf dem Boden ansetzt und oft nur schwierig auszubrechen ist. Nachdem der Boden kalt geworden, schreitet man zum Ausbrechen der schadhaften Ofentheile.

Tunner hat vorgeschlagen, um die bei dieser Art des Ausblasens nicht zu vermeidende starke Erhitzung der oberen Ofentheile zu vermeiden, den Ofen so lange voll Kohlen zu erhalten, bis das letzte Roheisen abgelassen ist. Dann läßt man den Ofen, nachdem alle zum Schacht führenden Oeffnungen verschlossen, sich abkühlen und räumt unter stetem Wassergießen nach eingeschlagenem Tümpel die Kohlen aus.

Die nicht durch Zufälligkeiten gestörten Schmelzcampagnen dauern, je nach der Feuerbeständigkeit des Ofenbaumaterials, nach der im Gestell hervorzubringenden Temperatur ꝛc. ein bis mehrere Jahre, man hat

Fig. 469.

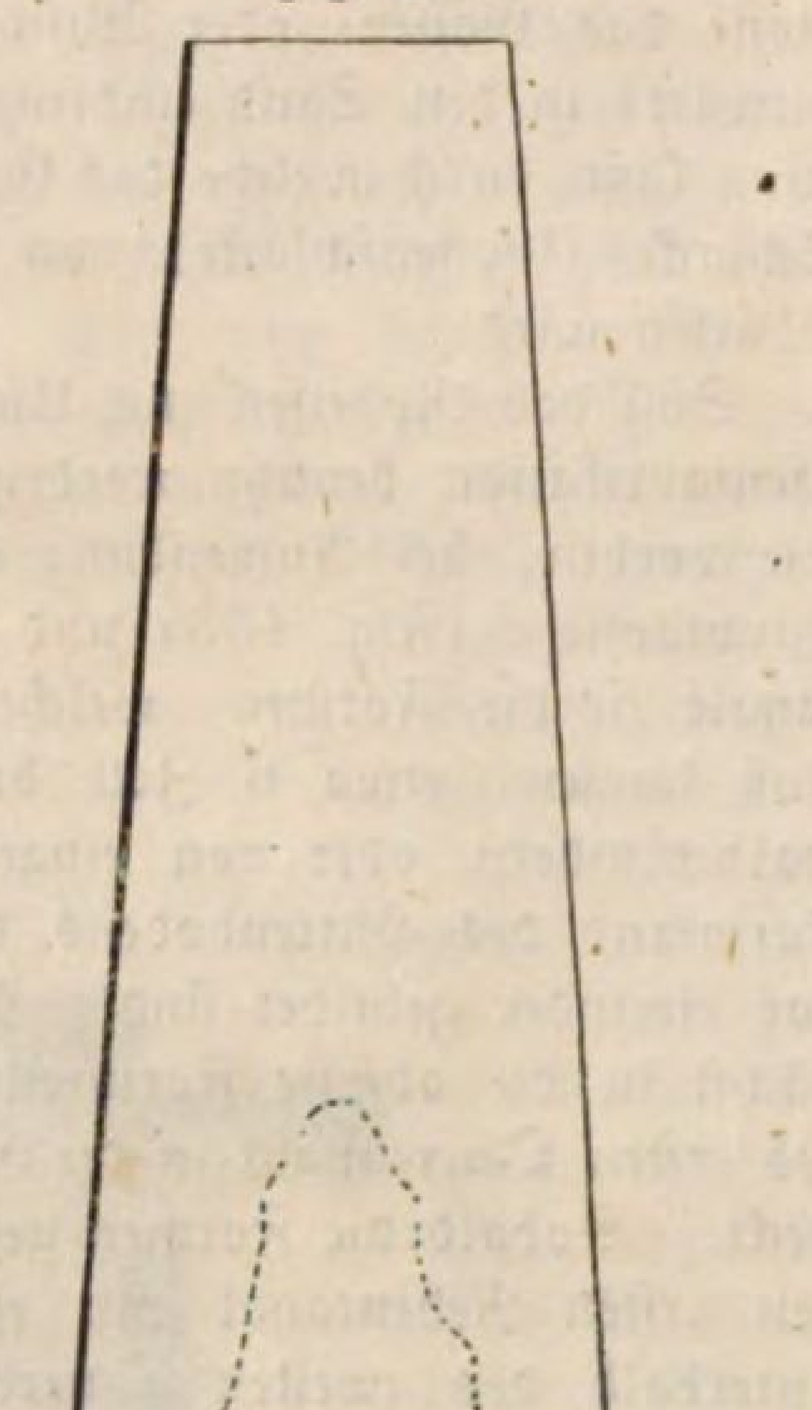

Fig. 470.


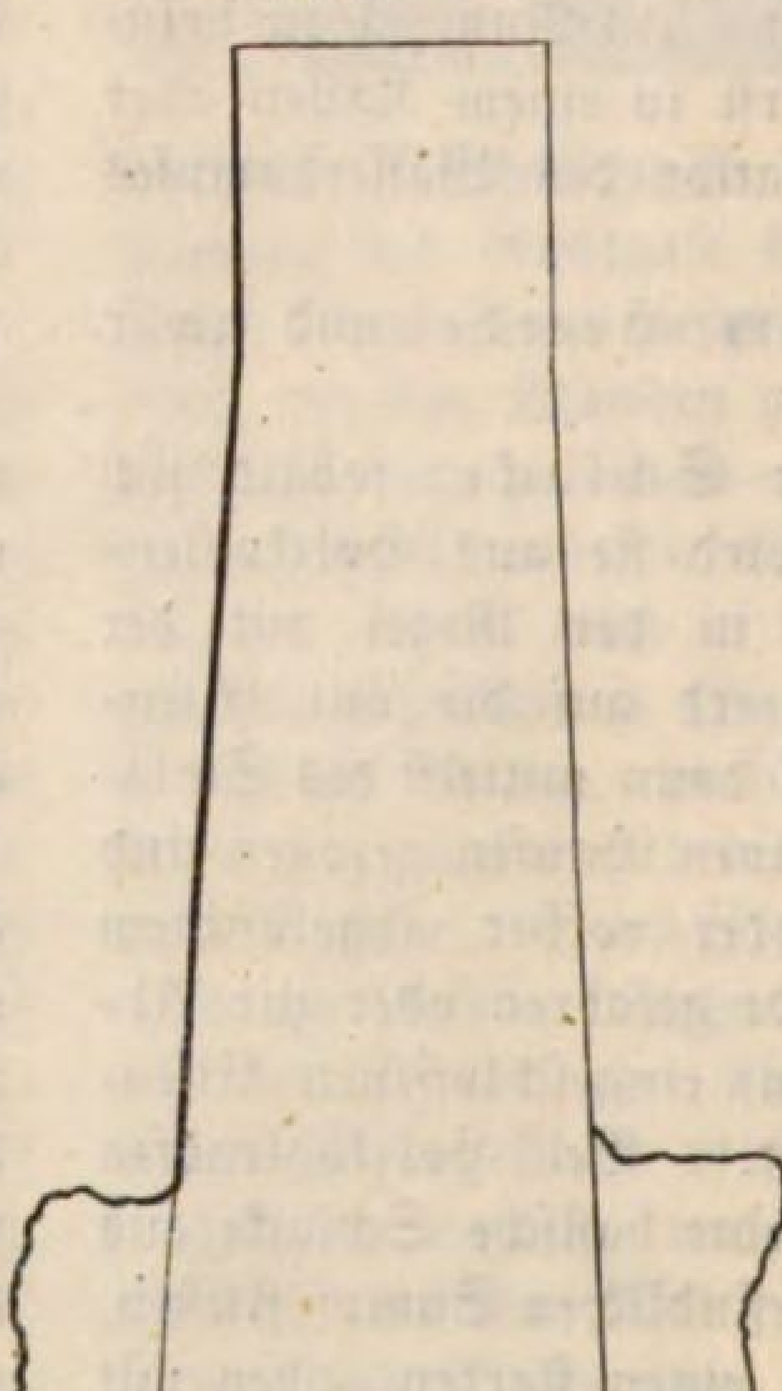
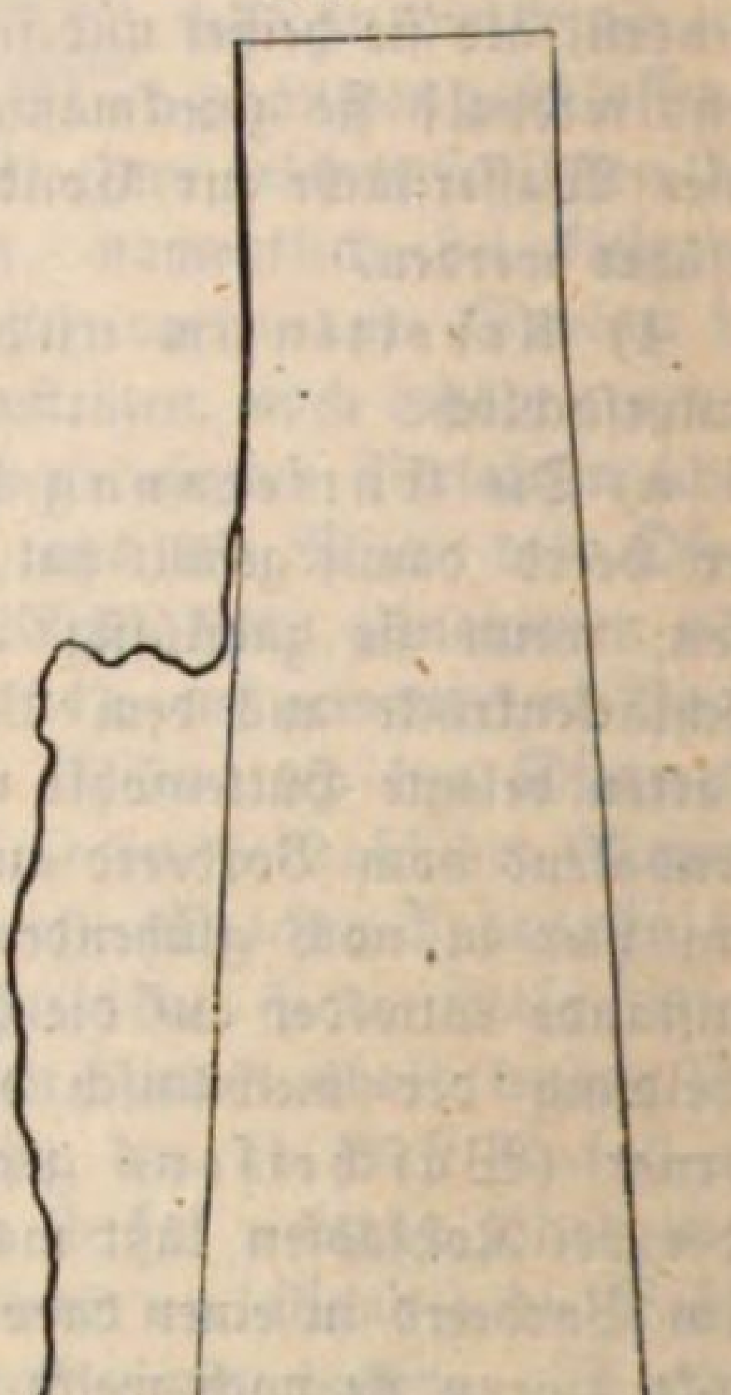
Fig. 471.


Fig. 472.


Beispiele von 6-, 8-, 10-, 15-, ja 25-jährigen Schmelzcampagnen. In Schweden dauern dieselben meist nur 3 bis 6 Monate wegen des sehr getheilten Besitzes und weil zur Vermeidung einer weiten Kohlensuhr oder wegen zu geringer Wasserkraft an einer Stelle auch ein und derselbe Besitzer öfters mehrere Oefen an verschiedenen Orten betreibt. Die Kohks- und Anthracithohöfen in Schottland und England machen bis 25-jährige Campagnen, was nur möglich ist bei der großen Feuerfestigkeit der Gestellsteine und den freistehenden Gestellen (S. 174), welche von außen stets gekühlt werden und Reparaturen leicht zulassen.

Durch Anfertigung genauer Zeichnungen von ausgeblasenen Oefen gelangt man oft zu einer zweckmäßigen Ofenconstruction. In solchen Oefen ist gewöhnlich die Rast und das Gestell mehr oder weniger weggefressen und letzteres würde bald zu weit werden, wenn sich nicht an die Gestellwände gesinterte Massen von kohlenstoffarmem oder gefrischtem Eisen ansetzten, welche das Gestell wieder verengen und dessen weitere Zerstörung verhüten. Weite Gestelle, steile Rasten und feuerbeständige Gestellmassen geben die längsten Campagnen (z. B. die belgischen Kohksöfen zuweilen 8- bis 10-jährige); wo diese Bedingungen nicht vorhanden sind und doch längere Campagnen vorkommen (z. B. auf den Harzer Eisenhütten bis 6- und 8-jährige), ist der Grund davon hauptsächlich in der Verengung des Gestells durch Frischeisen zu suchen. Vorstehende Figuren ergeben Formen ausgeblasener Oefen (Fig. 469 und 470 Lerbacher Hohofen; Fig. 471 und 472 Königshütter Hohofen).

Eisenhohofen-Producte. Der Eisenhohofenbetrieb liefert als Hauptproducte Roheisen, Schlacken und Gichtgase; außerdem setzen sich theils im Gestelle, theils im Schachte mehr oder weniger krystallinische Gebilde von der verschiedensten Zusammensetzung an, welche, in technischer Beziehung meist unwichtig, dem Mineralogen und Geognosten werthvolle Aufschlüsse über die Entstehungsweise der Mineralien gewähren und durch die Vorgänge bei ihrer Bildung zur Deutung mancher geognostischen Probleme dienen können.

1) Roheisen in Gestalt von grauem Roheisen, weißem gaaren Roheisen und Spiegeleisen mit den Modificationen der luckigen, blumigen und gekrausten Flossen. Von den Eigenschaften, der Entstehungsweise und der Verwendung dieser Eisensorten war bereits oben die Rede. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen:

A. Weißes Roheisen.

1) Spiegeleisen.

	Eisen.	Graphit.	Kohlenstoff chem. geb.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Kupfer.	Arsen.	Aluminium.	Stickstoff.
1)	—	—	4,14	—	—	0,01	—	—	—	—	—
2)	—	—	3,80	--	—	0,01	—	--	—	—	--
3)	—	—	5,80	—	—	0,52	4,66	0,15	—	—	—
4)	—	—	5,11	0,001	—	—	—	—	—	—	—
5)	89,72	—	5,14	0,002	0,08	0,56	4,50	—	—	—	—
6)	89,80	—	5,41	Spur	Spur	0,37	4,24	0,18	—	—	—
7)	89,63	0,72	3,10	0,05	0,05	0,17	6,95	0,08	—	—	—
8)	86,66	—	5,80	0,65	—	1,86	—	—	4,05	0,11	0,87
9)	—	—	4,09	—	—	0,26	—	—	—	—	—
10)	—	—	3,75	—	—	0,27	—	—	—	—	—
11)	93,180	—	3,746	—	—	0,433	2,234	—	—	—	—
12)	89,471	—	5,501	—	—	0,341	0,0038	0,1665	—	Sn 0,1169	—
13)	94,03	—	5,14	Spur	0,32	0,40	—	—	—	—	—
14)	93,364	—	2,250	—	—	0,640	3,204	—	—	—	—
15)	88,30	—	5,48	0,08	0,15	0,20	4,50	Zn 0,30	—	--	—
16)	81,363	—	6,900	0,137	—	0,100	11,500	—	—	—	—
17)	82,860	—	4,323	0,014	0,059	0,997	10,707	0,066	0,007	0,077	0,014
18)	—	—	4,100	0,030	0,073	0,230	2,370	0,014	—	—	—
19)	—	—	4,20	Spur	0,05	0,08	0,10	—	—	—	—

1) Spiegeleisen von Vordernberg von ausgezeichnet krystallinischer Structur und großblättrigem Gefüge nach Buchner. 2) Desgleichen vollkommen krystallinisch nach Demselben. 3) Spiegeleisen von Lohhütte bei Müsen nach Karsten. 4) Spiegeleisen von Saynerhütte, den blumigen Flossen sich nähernd, nach Karsten; nach Gurlt $Fe_4C + Fe_8S$. 5) Spiegeleisen von Hammhütte (Sayn-Altenkirchen) nach Karsten; nach Gurlt $(Fe.Mn)_4C + Mn_4Si + Mn_4P + Mn_8S$. 6) Spiegeleisen von Lohhütte nach Karsten; nach Gurlt $Fe_4C + Fe_4Si$. 7) Spiegeleisen von Mägdesprung am Harze nach Bromeis. 8) Spiegeleisen von Alais nach Schafhäutl. 9) Spiegeleisen von Mosing mit eminent krystallinischem Gefüge nach Buchner. 10) Spiegeleisen von Eberstein in charakteristischen Stücken nach Demselben. 11) Von Vordernberg nach Schafhäutl. 12) Aus dem Siegenschen nach Demselben. 13) Aus Puddelschlacken nach Lang's und Frey's Verfahren. 14) und 15) Amerikanisches Franklinitroheisen nach Hayes, ersteres mit Holzkohlen, letzteres mit Anthracit erblasen. 16) Franklinitroheisen von New-York. 17) Von Lohe im Siegenschen, nach Fresenius, enthält außer den angegebenen Bestandtheilen noch 0,016 Nickel, Spur Kobalt, 0,006 Titan, 0,045 Magnesium, 0,091 Calcium, 0,063 Kalium, Spur Natrium und Lithium, 0,004 Antimon, 0,665 Sauerstoff. 18) Aus Spatheisenstein von Tow Low, Durham, nach Tookey. 19) Aus schwedischem Magneteisenstein nach Tookey.

2) Luckige und blumige Flossen.

	Eisen.	Graphit.	Kohlenstoff chem. geb.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Kupfer.	Magnesium.	Calcium.	Stickstoff.
1)	—	—	3,31	—	—	Spur	—	—	—	—	—
2)	—	—	3,03	—	—	0,15	—	—	—	—	—
3)	94,68	3,83		0,02	0,04	0,41	0,98	—	0,01	0,07	—
4)	—	—	3,18	—	—	0,53	0,22	—	—	—	0,93
5)	—	—	4,922	0,018	—	—	—	Spur	—	—	—
6)	—	0,50	2,00	—	—	0,16	—	—	—	—	—
7)	—	0,50	1,90	1,40	1,20	1,20	0,38	—	—	—	—
8)	95,00	—	3,47	—	—	0,09	0,85	—	—	—	—
9)	96,132	—	2,902	—	—	0,533	0,221	—	—	—	—
10)	94,60	—	3,98	Spur	—	0,42	1,54	—	—	—	—
11)	95,715	0,270	1,750	0,261	0,429	0,939	0,166	0,020	—	—	—

1) Luckiges Roheisen von Vordernberg, bläulichweiß, von strahlig körnigem Gefüge, nach Buchner. 2) Desgleichen von Plons, Canton St. Gallen, dem vorigen ähnlich, aus Rotheisenstein mit Holzkohlen erblasen, nach Buchner. 3) Großluckige Flossen von Eisenerz nach Widtermann. 4) Kleinluckige Flossen nach Schafhäutl. 5) Blumige Flossen aus Steyermark nach Karsten. 6) Desgleichen von Sava in Kärnthen. 7) Desgleichen von Calder in England. 8) und 9) Groß- und kleinluckiges Eisen von Vordernberg nach Schafhäutl. 10) Luckiges Eisen von Vordernberg nach Mayerhofer. 11) Strahliges Eisen von Gittelde am Harz.

3) Weißes gaares Roheisen.

	Eisen.	Graphit.	Kohlenstoff chem. geb.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Aluminium.	Calcium.	Magnesium.	Kupfer.
1)	93,90	2,90		—	0,11	0,77	1,73	0,27	0,51	0,48	—
2)	—	—	3,90	—	—	0,50	4,60	—	—	—	—
3)	—	—	4,121	0,026	—	—	—	—	—	—	—
4)	—	0,550	2,908	—	0,415	0,314	5,336	—	—	—	0,144
5)	—	—	2,75	0,38	—	0,48	As 4,08	0,01	N 1,04	—	—
6)	—	—	1,91	1,11	—	1,01	—	0,06	N 0,27	—	—
7)	—	1,040	1,514	0,052	0,181	0,246	3,722	—	—	—	0,064
8)	—	0,32	2,80	—	—	0,16	—	—	—	—	—
9)	—	1,42	1,25	—	0,56	0,61	1,41	—	N 0,26	—	—
10)	—	0,583	2,217	0,015	—	0,951	—	—	—	—	Sand 0,502
11)	—	1,75		0,06	—	2,00	—	—	—	—	—
12)	—	2,5		—	—	2,0	—	—	—	—	—
13)	—	—	3,40	—	—	0,14	—	—	—	—	—
14)	—	—	2,25	0,77	0,82	1,14	0,17	—	—	—	—
15)	—	—	2,37	0,73	0,76	1,09	0,22	—	—	—	—
16)	89,863	0,877	2,451	2,516	0,913	1,124	2,715	—	—	—	—
17)	93,45	—	4,94	Spur	0,13	0,75	5,38	—	—	—	0,24
18)	90,75	—	3,62	Spur	3,26	0,25	2,00	—	—	—	—
19)	95,32	—	3,50	Spur	0,27	0,62	—	—	—	—	—
20)	96,88	—	2,40	Spur	0,22	0,50	Spur	—	—	—	—
21)	—	0,5347	4,3821	0,1636	0,0687	0,5255	—	—	—	—	—

1) Weißes Roheisen aus dalekarlischem Magneteisenerz. 2) Bestes Roheisen von Lekebergslag in Schweden. 3) Weißes Roheisen von sehr gaarem Gange bei heißem Winde erzeugt, von Malapane nach Karsten. 4) Weißes Roheisen vom Gaargange von Mägdesprung nach Bromeis. 5) Weißes Roheisen von Alais nach Schafhäutl. 6) Weißes Roheisen von Creuzot nach Demselben. 7) Ordinäres weißes Roheisen von Mägdesprung nach Bromeis. 8) Weißes Roheisen von Louvemont. 9) Roheisen, fast weiß, aus Raseneisensteinen mit Holzkohlen erblasen zu Gravenhorst in Westphalen, nach Buff. 10) Weißes Roheisen von Lancashire aus Blutstein nach Miller. 11) Siegensches Kohksroheisen nach Hochmuth. 12) Siegensches Holzkohlenroheisen nach Demselben. 13) Weißes Roheisen aus Liezen in Obersteyermark nach Buchner. 14) und 15) Bestes Waleser Weißeisen von Blaenavon, ersteres in Coquillen, letzteres in Sand gegossen. 16) Von Gartsherrie nach Gurlt. 17) und 18) Schlesisches Roheisen nach Abel. 19) und 20) Aus Puddelschlacken nach Lang und Frey. 21) Von Rothehütte am Harz nach Hahn.

4) Weißes grelles Roheisen.

	Eisen.	Graphit.	Kohlenstoff chem geb.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Aluminium.	Calcium.	Kupfer.
1)	—	0,50	2,52	Spur	0,40	0,33	3,27	—	—	0,11
2)	—	—	2,91	0,01	0,08	0,001	1,79	—	—	—
3)	—	—	2,70	—	—	0,10	—	—	—	—
4)	—	—	2,13	—	—	0,10	—	—	—	—
5)	—	—	3,60	—	—	0,66	—	—	—	—

1) Grelles Roheisen von Mägdesprung nach Bromeis. 2) Grelles Roheisen von Hammhütte nach Berthier. 3) Grelles Roheisen von Liezen in Obersteyermark, körnig, nach Buchner. 4) Desgleichen. 5) Weißes Roheisen von Joachimsthal, strahliges Gefüge, durch rasches Erkalten weiß geworden, nach Buchner.

B. Graues Roheisen.

1) Graues Roheisen mit hohem Kohlenstoffgehalt.

	Eisen.	Graphit.	Kohlenstoff chem. geb.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Kupfer.	Aluminium.	Calcium.	Magnesium.
1)	—	3,34		—	—	0,10	—	—	—	—	—
2)	—	0,20	2,72	—	—	0,26	—	—	—	—	—
3)	—	2,11	2,17	—	—	0,09	—	—	—	—	—
4)	—	2,47	1,35	—	—	0,70	—	—	—	—	—
5)	—	2,42	1,18	—	—	0,66	—	—	—	—	—
6)	—	2,79	0,71	—	—	1,53	—	—	—	—	—
7)	—	3,28	0,38	—	—	4,62	—	—	—	—	—
8)	—	3,83	0,26	—	—	0,59	—	—	—	—	—
9)	—	3,85	0,48	Spur	1,22	0,79	Spur	—	Spur	—	—
10)	—	3,48	0,95	Spur	1,68	1,91	Spur	—	Spur	—	—
11)	—	2,71	1,44	Spur	1,22	3,21	Spur	—	Spur	—	—
12)	—	1,99	2,78	Spur	1,23	0,71	Spur	—	Spur	—	—
13)	—	3,04	0,57	0,003	—	0,57	Spur	—	—	—	—
14)	—	3,314	0,488	0,033	—	—	—	—	—	—	—
15)	—	3,603		0,018	—	—	—	—	—	—	—
16)	—	4,41		0,060	0,01	1,04	—	0,01	—	—	—
17)	—	5,36		0,017	0,18	1,09	—	0,02	—	—	—
18)	—	2,73	0,95	0,01	—	1,20	—	—	—	—	—
19)	—	2,74	0,76	0,01	—	1,48	—	—	—	—	—
20)	—	6,05		0,06	6,37	2,41	6,28	—	0,08	0,46	0,25
21)	—	1,18	1,71	Spur	0,017	2,62	—	—	—	—	—
22)	—	1,96	2,24	0,116	0,201	2,07	—	—	—	—	—
23)	93,681	3,768	0,532	0,151	Spur	0,432	1,426	—	—	—	—
24)	90,210	2,792	0,790	0,046	0,541	3,116	1,953	—	—	0,258	—
25)	94,31	3,05	0,50	0,05	0,14	1,97	—	—	—	—	—
26)	94,867	3,026	0,483	0,019	0,050	1,040	Spur	—	—	—	—
27)	—	4,809		Spur	0,122	0,176	1,987	—	—	—	—

1) Halbirtes Roheisen von der Lölling nach Buchner. 2) und 3) Stark und minder stark halbirtes Roheisen von Liezen nach Demselben. 4) Graues Roheisen von Joachimsthal. 5) bis 7) Graues Roheisen von Blansko, Nr. 7 schaumig und grobkörnig, nach Demselben. 8) Ueberkohltes schwarzgraues Roheisen von Liezen nach Demselben. 9) Sehr graues Roheisen von Lerbacher Hütte am Harze bei Fichtenholzkohlen und kaltem Winde erblasen, nach Bodemann. 10) Desgleichen bei bis 90° R. erhitztem Winde erblasen. 11) Gaares graues Roheisen von Königshütte am Harze, bei Buchenholzkohlen und 200° heißem Winde erblasen, nach Demselben; nach Gurlt $Fe_8C + Fe_8Si + Fe_4P$. 12) Halbirtes Roheisen ebendaher, bei kaltem Winde erzeugt, nach Demselben; nach Gurlt $Fe_4C + Fe_8C + Fe_8Si + Fe_4P$. 13) bis 15) Graues Roheisen von Königshütte in Oberschlesien, bei kalter Luft, bei heißer Luft und bei heißer Luft und Wasserdampf erblasen, nach Karsten. 16) und 17) Amerikanisches Roheisen nach Svanberg. 18) und 19) Graues Roheisen aus Wiesenerzen bei kaltem und heißem Winde erblasen, von Vietz in der Neumark, nach Karsten. 20) Graues Roheisen aus Wiesenerzen zu Helbo in Helsingland. 21) und 22) Roheisen vom Gaar- und Rohgange zu Königshütte am Harz nach Bierwirth und Kuhlemann. 23) Holzkohlenroheisen von Ilsenburg am Harz nach Kützing. 24) Kohksroheisen aus Oberschlesien (Königshütte) nach Grundmann. 25) Holzkohlenroheisen von Veckerhagen nach Badeling. 26) Desgleichen von Zorge nach Tiemann. 27) Aus Dannemoraeisenstein nach Henry.

2) Graues Roheisen mit niederem Kohlenstoffgehalt.

	Eisen.	Graphit.	Kohlenstoff chem. geb.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Kupfer.	Aluminium.	Calcium.	Natrium.	Kalium.
1)	96,484	1,634	0,561	0,113	0,156	1,052	—	—	—	—	—	—
2)	96,44	0,78	0,83	0,27	0,16	1,52	—	—	—	—	—	—
3)	92,87	2,34	0,93	0,06	0,15	3,37	1,23	0,10	—	—	—	—
4)	90,57	3,38		0,18	—	4,86	—	—	1,01	—	—	—
5)	—	2,89		0,005	0,16	0,83	—	—	—	—	—	—
6)	—	2,39		0,004	0,03	1,90	—	—	—	—	—	—
7)	—	3,05		0,003	0,12	1,34	—	0,01	—	—	—	—
8)	—	2,30		0,30	0,48	1,30	—	—	—	—	—	—
9)	94,10	1,92	1,87	Spur	0,21	1,30	1,12	—	—	0,05	0,16	—
10)	96,57	1,67	0,95	0,11	0,36	0,51	1,16	—	—	Spur	Spur	Spur
11)	95,23	0,49	1,77	Spur	0,12	0,31	0,34	—	—	0,10	0,19	0,42
12)	95,80	0,76	2,72	Spur	0,37	0,11	0,54	—	—	0,06	0,14	—
13)	96,777	0,538	2,217	0,015	Spur	0,951	Spur	—	—	—	—	—
14)	—	2,056		Spur	0,520	3,266	—	—	—	—	—	—
15)	—	1,500		0,088	—	3,500	—	—	—	—	—	—
16)	—	2,00		—	—	2,25	—	—	—	—	—	—
17)	—	2,20	nicht best.	0,016	0,34	2,37	0,302	—	—	—	—	—
18)	—	2,13		0,109	0,46	1,50	1,31	—	—	—	—	—
19)	—	1,75	0,84	0,07	0,07	2,37	—	—	—	—	—	—
20)	—	1,65		0,05	—	8,00	—	—	—	—	—	—

	Eisen.	Graphit.	Kohlenstoff chem. geb.	Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Kupfer.	Aluminium.	Calcium.	Natrium.	Kalium.
21)	—	1,00		0,03	—	13,00	—	—	—	—	—	—
22)	—	2,811	nicht best.	0,010	0,891	1,253	—	—	—	—	—	—
23)	—	1,953	nicht best.	0,182	0,841	0,690	—	—	—	—	—	—
24)	—	2,795		0,039	0,099	4,414	1,837	—	—	—	—	—
25)	—	2,24	—	0,01	0,05	2,77	0,07	—	—	—	—	—
26)	—	2,30	—	0,05	0,05	2,72	Spur	—	—	—	—	—
27)	—	1,86	—	0,10	0,03	2,63	0,07	—	—	—	—	—
28)	—	2,83		0,03	0,10	0,59	—	—	—	—	—	—
29)	—	1,04		0,01	0,89	4,77	6,08	—	—	—	—	—

1) und 2) Graues und halbirtes Roheisen von Haßlinghauser Hütte in Westphalen nach Lürmann. 3) Graues Roheisen von Mägdesprung nach Bromeis. 4) Französisches Roheisen nach Schafhäutl. 5) bis 7) Nordamerikanisches Roheisen nach Svanberg. 8) Roheisen von Inisceдwyn, bei Anthracit erblasen. 9) bis 12) Roheisen von Süd-Staffordshire, die ersten beiden Sorten bei kaltem, die beiden letzteren bei heißem Winde erblasen, nach Wrightson; Nr. 12 nach Gurlt $Fe_4C + 4\,Fe_8C + Fe_8Si + Fe_4P$. 13) Holzkohlenroheisen von Lancashire nach Miller; nach Gurlt $Fe_8C + Fe_8Si + Fe_8S$. 14) Roheisen von Ars-sur-Moselle, nach Langlois, mit Kohks, Holzkohlen und heißem Wind erblasen. 15) und 16) Siegensches Kohks- und Holzkohlenroheisen. 17) Holzkohlenroheisen von Königshütte am Harz, nach Streng, mit 0,030 Arsen, 0,003 Nickel und Kobalt und 0,025 Zink. 18) Desgleichen von Zorge nach Schilling. 19) bis 21) Schottisches Roheisen, die letzteren beiden aus sehr kieseliger Beschickung. 22) und 23) Holzkohlenroheisen von Rübeland am Harze nach Meyer vom Gaar- und Rohgange. 24) Roheisen für den Bessemerproceß aus Spatheisensteinen von Fow Low, Durham, nach Kiley. 25) bis 27) Aus Cumberländer Rotheisenstein nach Abel. 28) Steinkohlenroheisen von Newland bei Wunstone zur Darstellung von hämmerbarem Gußeisen. 29) Aus Seeerzen von Frispong. (Weitere Analysen von vielen englischen und schottischen Roheisensorten siehe in Berg- und Hüttenmännischer Zeitung Jahrg. 1864.)

2) Schlacken, gewöhnlich Verbindungen der Kieselerde mit Thonerde, Kalkerde, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul, zuweilen geringe Mengen Kali, Natron, Schwefelcalcium, Fluorcalcium, Schwefelbaryum, Schwefeleisen, Schwefelmangan, Phosphorsäure und Vanadin enthaltend. Hinsichtlich ihres Silicirungsgrades variiren die Schlacken zwischen Singulo- und Trisilicaten, und zwar nähern sich die Holzkohlenofenschlacken (S. 161) mehr den Bisilicaten, Schlacken aus Kohkshohöfen (S. 161) den Singulosilicaten, Trisilicatschlacken kommen seltner vor. Nach Guettier schwankt die Zusammensetzung der Schlacken zwischen 35 bis 70 Proc. Kieselsäure, 15 bis 45 Proc. Kalkerde, 1 bis 25 Proc. Thonerde, 0 bis 20 Proc. Magnesia und 1 bis 50 Proc. Eisenoxydul.

Der Aggregatzustand der Schlacken ist verschieden, je nach der chemischen Zusammensetzung, besonders aber abhängig von der rascheren oder langsameren Abkühlung. Saure Schlacken sind anfangs glasig und es können daraus porzellanartige, steinige, erdige, krystallinische, porphyrartige, variolitartige, blasige, schaumige, fadige, borstenartige und haarförmige Schlacken durch mehr oder weniger langsame Abkühlung, Berührung mit Feuchtigkeit (schaumige und blasige Schlacken) oder Gebläseluft (Haarschlacken), oder durch andere bekannte und unbekannte Umstände entstehen. Dabei variiren Härte und specifisches Gewicht. Zwischen dem specifischen Gewichte der Schlacke und des zugehörigen Roheisens bestehen, wie Kerpely neuerdings (Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1864 S. 175) nachgewiesen hat, engere Beziehungen. Leichtflüssige Beschickungen befördern die Entstehung amorpher, strengflüssige Beschickungen die Bildung krystallinischer, porzellan- und steinartiger Schlacken; in Holzkohlenöfen bilden sich weniger leicht krystallinische Massen, als in Kohkshohöfen. Die krystallinischen Schlacken, theils in ausgebildeten Krystallindividuen, theils in Massen von krystallinischem Gefüge, stimmen oft in der Zusammensetzung und Krystallisation mit natürlichen Mineralien überein, z. B. mit Olivin (Schmalkalden, Gleiwitz, Rothehütte und Königshütte am Harze), Granat, Humboldtilith (in englischen Hohöfen, Königshütte in Oberschlesien, Mägdesprung am Harze), Gehlenit (Dawes' Hohofen, Olsberg, Holzhausen in Hessen), Kieselmangan, Wollastonit (Olsberger Hütte in Westphalen), Manganaugit (Mägdesprung, Ougrée in Belgien), Hornblende häufig (Mägdesprung, Saynerhütte bei Coblenz, Olsberg und Borbeck in Westphalen, Oberweiler im Breisgau u. a.); theils porphyrartig eingewachsen, theils als Strahlstein, Feldspath (Josephshütte bei Stolberg am Harz), Labrador (Veckerhagen), Kieselschmelz (Harzer Eisenhütten, Hohenrainer Hütte in Nassau), Chytophyllit (Harzer Hohöfen, Schelder und Hohenrainer Hütte im Nassauischen) u. s. w.

Krystallinische Schlacken deuten nicht immer auf einen guten Ofengang; sie enthalten oft viel Eisenoxydul oder sind strengflüssiger als die sie umgebende Grundmasse, so daß auf ihre Bildung beim Beschicken in der Regel nicht hingearbeitet wird. Im Allgemeinen deutet eine vollkommen durchsichtige, im Bruche muschlige und scharfeckige, glasglänzende Schlacke auf einen hohen Silicirungsgrad; ein vollkommen geschmolzenes, durchscheinendes aber etwas emailartiges Glas zeigt ein richtig getroffenes Erdenverhältniß an; basische Beschaffenheit charakterisirt sich dadurch, daß die Schlacke halbdurchscheinend oder opak, steinig und trocken ist, einen dichten, rauhen oder krystallinischen Bruch und Wachsglanz besitzt. Nimmt der Erdengehalt bedeutend zu, so wird die Schlacke im Bruche erdig und verliert an Zusammenhang.

Hinsichtlich der Farbe der Schlacken kommen je nach der Entstehungsweise, Beschaffenheit der Beschickung, Bildungstemperatur ꝛc. die verschiedensten Modificationen vor. Glasige Schlacken pflegen grau, gelb, violett, grün, braun und schwarz zu sein; porzellanartige Schla-

cken zeigen meist weiße, perlgraue, blaue, grüne Farben; steinige und krystallinische Schlacken sind weiß, grau, gelb, grün, braun, schwarz. Eisen verursacht grüne und schwarze Farben, Mangan violette und gelbe; durch Vereinigung mehrerer Metalloxyde entstehen gemischte Farben. Die blauen Schlacken erscheinen entweder nur bei auffallendem Lichte blau und geben dann ein weißes oder lichtgraues Pulver, oder sie verdanken die Färbung einer ultramarinähnlichen Substanz und bleiben dann auch im Pulver blau. Das färbende Princip dürfte — statt Schwefelnatrium-Schwefeleisen im Ultramarin — in den Schlacken Schwefelcalcium-Schwefeleisen sein. Auch hat Eisenoxydul die Eigenschaft, die Schlacken bei höherer Temperatur blau, bei niedrigerer grün zu färben. Grüne bis schwarze Schlacken aus Holzkohlen- und braune bis schwarze matte Schlacken aus Kohkshohöfen sind bei Rohgang entstanden. Doch kommen hierbei je nach dem Vorhandensein verschiedener färbender Principe Abweichungen vor. So erzeugen sich z. B. auf der Mägdesprunger Hütte am Harze bei gaarem und halbirtem Ofengange mit Holzkohlen olivengrüne und bei Rohgang dunkelbraune Schlacken mit eingewachsenen leberbraunen Krystallen. Die Eisenhohofenschlacken werden entweder abgesetzt oder noch weiter verwandt, z. B. als Schlackensteine zu Bauten (Schweden, Harz); zur Anfertigung von hydraulischem Kalk, wenn sie mit Salzsäure gelatiniren; zu Kitten und Dachziegeln, zum Düngen, als Wegbaumaterial, nachdem sie durch Erhitzen und allmäliges Abkühlen in einem Meiler oder Kalkofen entglast worden (Oberschlesien). Zuweilen werden durch Pochen und Waschen die eingeschlossenen Eisenkörner (Wascheisen, an 3 bis 4 Proc.) daraus abgeschieden.

Umstehende Analysen ergeben die Zusammensetzung verschiedener Eisenhohofenschlacken.

Schlacken aus Holzkohlenöfen (s. f. S.).

A. Schlacken von Weißeisen.

a) Vom Gaargang. 1) bis 3) Blauofenschlacken von Louisenthal, braune glasige Masse, Krystalle aus denselben und glasige Schlacke von einer anderen Beschickung nach Credner. 4) bis 7) Schlacken aus dem Siegenschen vom Gaargange, aus Spath- und Brauneisensteinen nach Karsten, Berthier und Hochmuth. 8) bis 11) Schlacken aus Steyermark aus Spatheisenstein ohne oder mit Zuschlag verschiedener Kalkmengen nach Guenyveau und Mrazek. 12) und 13) Krystallisirte Schlacken von Gittelde am Harze nach Gerding. 14) bis 16) Blauofenschlacken von Lietzen in Obersteyermark nach Schenzl; 14) innere Masse, lichtgrün, steinig, fast körnig und undurchsichtig; 15) äußere Masse, glasig, durchscheinend bis durchsichtig; grün bis braun; 16) lavendelblau, emailartig, muschlig im Bruche, durchscheinend bis undurchsichtig. 17) Rohstahleisenschlacke von Friedrichsthal bei Freudenstadt nach Cohen, strahlsteinartig krystallisirt. 18) Von Trzinietz in Schlesien aus Sphärosideriten nach Hoheneggers, von hochgaarem und übersetztem Gange. 19) Von Lohe im Siegenschen nach Tiemann. 20) Von Vordernberg nach Klein.

b) Vom Rohgang. 1) Von Trzinietz. 2) Rohschlacke von St. Helena in Savoyen aus Spatheisenstein; schwarz, blasig, sehr leicht, nach Berthier. 3) Rohschlacke aus der Normandie aus Spatheisenstein, theils glasig, theils steinig, erbsengelb, aufgeblasen, nach Demselben. 4) Rohschlacke aus dem Siegenschen nach Karsten. 5) Desgleichen, nach Berthier. 6) Desgleichen nach Hochmuth. 7) Schlacke von Eisenerz in Steyermark nach Mrazek. 8) Desgleichen von Hieflau.

c) Von übergaarem Gange. 1) Schlacke von St. Helena in Savoyen, von übergaarem Gange, schmutzig gelblichgrau, porös und nicht völlig verglast, nach Berthier. 2) Aus dem Siegenschen, sogenannte schweflige Schlacke, blasig, hellölgrün und mit Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelnd, nach Berthier.

B) Schlacken von Graueisen.

a) Vom Gaargang. 1) Von Ilsenburger Hütte am Harze nach Roth, Trisilicat. 2) Von Rübeland am Harze, bei halbirtem Gange gefallen, nach Rammelsberg. 3) Bimssteinschlacke von der Concordiahütte bei Coblenz. 4) Von Mägdesprung am Harze, nach Demselben und nach Bromeis, Bisilicate, theilweis krystallisirt. 5) Von Saynerhütte bei Coblenz, krystallisirt, nach Schnabel. 6) Von Olsberg in Westphalen, augitartig krystallisirt, nach Rammelsberg. 7) Von Gesberg in Schweden, von Magneteisenstein, krystallinische Textur, nach Oengreen. 8) Von Ekersholm in Smaland, aus Taberger Magneteisenstein, nach Zachrisson. 9) Von Peitz in der Neumark, aus Raseneisenstein, nach Karsten. 10) Von Werfen nach Richter. 11) Haarschlacke von Abenteuer-Hütte im Hundsrückgebirge, nach Rhode. 12) Von Edsken in Schweden von Bessemerroheisen, nach Ullgreen. 13) Von Zorge am Harze nach Uhlendorf. 14) Von Veckerhagen nach Büchling und Weiß. 15) Von Rübeland am Harze nach A. Meyer. 16) Von Ilsenburg nach Kützing, krystallisirt. 17) Desgl. nicht krystallisirt nach Demselben. 18) Desgl. nach Dannenberg. 19) Von Lerbach am Harz nach Thielen. 20) und 21) Ebendaher nach F. Hahn. 22) und 23) Von Königshütte am Harze, von Gießerei- und Drahtroheisen, nach Groos. 24) Krystallisirte Schlacke vom Frischschlackenschmelzen zu Königshütte am Harz, nach A. Meyer. 25) Von Königshütte am Harz nach Buchrucker.

b) Vom Rohgang. 1) und 2) Rohschlacken von Steinrenner Hütte am Harze nach Bodemann. 3) Von Mägdesprung am Harze. 4) und 5) Krystallinische Schlacken vom Altenauer Eisenfrischschlackenschmelzen nach Bargum. 6) und 7) Von Königshütte am Harz nach Groos resp. von Gießerei- und Seileisenroheisen. 8) Von Veckerhagen nach Büchling und Weiß. 9) Von Rübeland am Harz nach A. Meyer.

Schlacken aus Holzkohlenöfen.

Roheisen	Gang	Nr.	Kieselsäure.	Thonerde.	Kalkerde.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Magnesia.	Alkalien.	Schwefelcalcium.	Baryt.	Schwefel.
Weißes Roheisen.		1)	36,63	4,85	25,92	bei Thonerde	19,05	4,71	—	—	7,59	0,32
	Gaargang.	2)	37,22	3,74	27,07	desgl.	20,51	2,84	—	—	8,26	0,33
		3)	38,54	3,13	29,93	desgl.	11,20	9,17	—	—	7,91	0,90
		4)	48,39	6,66	—	0,06	33,96	10,22	—	—	—	—
		5)	52,80	3,40	5,60	1,40	26,2	9,0	—	—	—	—
		6)	52,80	0,40	5,60	1,40	26,2	9,0	—	—	—	1,6
		7)	40,87	10,64	15,30	6,50	9,38	5,50	—	1,81	—	—
		8)	53,00	4,00	13,00	4,00	18,00	9,00	—	—	—	—
		9)	49,40	9,00	14,50	9,10		15,00	—	—	—	—
		10)	44,40	10,90	22,30	12,00		8,4	—	—	—	—
		11)	50,80	3,3	20,40	17,60		8,5	—	—	—	—
		12)	44,65	17,00	20,97	6,40	2,54	6,98	0,72	—	—	0,74
		13)	44,00	16,69	20,96	6,62	3,09	7,05	0,43	—	—	1,16
		14)	49,01	7,46	15,10	9,74	1,80	16,24	—	—	—	—
		15)	56,00	7,37	14,78	8,78	Spur	12,31	—	—	—	—
		16)	51,44	3,66	18,82	4,30	4,12	17,73	—	—	—	—
		17)	58,76	5,27	20,01	—	15,07	—	—	—	—	0,38
										Kohle		
		18)	59,00	7,95	21,49	7,18	Spur	Spur	Spur	5,00	—	1,99
		19)	41,45	2,18	23,57	1,09	21,07	5,61	1,75	—	—	0,113
		20)	45,73	5,58	21,74	7,33	7,53	7,84	—	—	—	—
	Rohgang.	1)	60,00	7,50	11,31	3,14	12,09	Spur	Spur	3,50	—	—
		2)	53,00	1,00	15,00	10,00	10,00	8,00	—	—	—	—
		3)	40,40	16,80	27,20	21,00	0,80	1,20	—	—	—	—
		4)	37,80	2,10	—	21,50	29,20	8,60	—	—	—	—
		5)	57,00	10,60	5,60	6,80	5,40	13,80	—	—	—	—
		6)	47,15	9,87	10,40	18,10	9,42	3,40	—	1,66	—	—
		7)	40,60	9,80	11,90	25,60	8,90	2,40	—	—	—	—
		8)	41,80	9,60	18,50	17,80	7,90	3,80	—	—	—	—
	Uebergaarer Gang	1)	71,00	2,50	7,20	5,00	6,50	5,20	—	—	—	—
		2)	45,40	4,60	4,20	1,80	33,40	8,60	—	—	—	—
										Kupferoxyd.		
Graues Roheisen.		1)	57,16	5,48	28,38	1,99	2,77	2,82	1,10	1,40	—	—
		2)	53,79	13,04	25,67	2,44	2,20	0,57	—	—	—	—
		3)	27,48	25,78	25,47	0,91	3,59	0,41		9,66		6,70
									Phosphorsäure		Titansäure	
		4)	35,37—43,58	4,96—10,88	20,00—31,73	0,44—5,83	20,52—25,04	0,42—2,41	0—0,58	0 – 0,70	0—0,06	0—0,65
		5)	48,20	8,41	37,67	0,97	2,23	0,74	0,75	0,83	—	—
		6)	55,25	5,71	27,60	1,27	3,18	7,01	—	—	—	—
		7)	58,60	6,62	19,35	1,68	2,81	10,46	—	—	—	—
		8)	31,10	8,90	14,10	1,00	4,40	34,20	Titansäure	9,0	—	—
	Gaargang.	9)	70,12	6,25	19,71	1,45	1,40	0,70	—	—	—	—
		10)	45,55	7,12	34,20	2,17	2,35	6,31	—	0,86	—	—
		11)	49,02	17,86	20,43	3,71	—	6,35	—	—	—	—
		12)	46,371	4,301	38,640	0,950	1,860	7,400	0,438	—	—	0,030
		13)	53,07	14,13	24,83	0,95	0,63	2,57	2,94	—	—	0,54
		14)	51,78	17,77	26,24	1,28	0,56	3,23	—	—	—	—
		15)	57,75	12,83	21,65	1,30	Spur	2,48	4,14	—	—	—
		16)	59,89	5,97	28,80	2,68	0,98	1,10	—	—	—	—
		17)	56,89	6,38	28,46	1,72	2,004	2,64	1,30	—	—	—
		18)	57,20	7,60	23,85	2,65	1,30	2,35	4,55	—	—	—
		19)	50,63	11,22	30,16	2,56	—	4,83	0,20	—	—	0,90
		20)	54,87	9,64	27,91	1,57	2,47	4,75	—	—	—	—
		21)	56,10	8,57	31,27	0,62	0,98	4,31	—	—	—	—
		22)	53,25	14,64	29,47	0,56	0,66	1,86	—	—	—	0,41
		23)	54,35	14,92	28,18	0,62	0,52	1,32	—	—	—	0,20
		24)	48,91	6,43	39,09	0,88	Spur	2,71	1,81	—	—	0,79
		25)	53,43	10,05	32,19	1,66	0,40	2,33	—	—		0,2
	Rohgang.	1)	58,94	11,32	18,65	8,83	0,25	0,28	—	—	—	—
		2)	59,42	14,94	19,79	6,03	—	0,11	—	—	—	—
		3)	38,58	11,27	21,55	3,25	24,53	0,82	—	—	—	—
		4)	47,30	11,30	27,70	14,11	—	0,57	—	—	—	—
		5)	48,53	2,38	24,09	19,36	—	3,39	—	—	—	—
		6)	56,90	15,77	21,69	4,22	0,20	1,63	—	—	—	0,22
		7)	57,79	12,35	24,67	4,37	0,26	1,01	—	—	—	0,20
		8)	53,42	14,83	24,37	2,42	0,47	3,42	—	—	—	—
		9)	60,06	12,22	20,29	3,10	0,47	2,42	1,72	—	—	—

Schlacken aus Kohks- und Steinkohlenöfen.

		Kieselsäure.	Thonerde.	Kalkerde.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Magnesia.	Alkalien.	Schwefelcalcium.	Schwefel.
Gaarschlacken von weißem Roheisen.	1)	38,8	15,2	37,0	4,4	—	3,2	—	—	0,8
	2)	44,0	8,4	42,7	0,8	2,0	1,8	—	—	0,3
	3)	47,0	7,8	40,0	0,4	2,9	1,2	—	—	0,7
	4)	40,0	10,8	42,0	4,0	1,6	1,2	—	—	0,4
	5)	44,2	8,9	43,0	0,6	1,8	0,6	—	—	0,9
	6)	46,60	15,8	10,80	7,56	3,40	2,28	2,40	11,7	—
	7)	33,62	9,32	26,54	1,69	16,95	0,79	Baryt 3,54	—	1,13
	8)	39,4	6,93	25,35	1,71	18,6	0,16	„ 2,95	—	1,73
Gaarschlacken von grauem Roheisen.	1)	45,0	8,0	43,0	0,3	2,1	0,8	—	—	0,7
	2)	55,67	13,90	22,22	2,12	2,52	2,10	1,78	—	0,46
	3)	42,75	9,08	38,19	2,77	4,64	0,74	0,39	0,73	—
	4)	40,12	15,37	36,02	1,25	5,80	—	2,25	—	0,70
	5)	40,44	15,38	33,10	1,63	4,40	—	2,07	—	0,76
	6)	46,60	18,80	25,60	2,80		3,50	—	—	0,70
	7)	39,60	12,60	42,85	4,30		—	—	0,65	—
	8)	43,40	12,20	18,13	10,99	5,8	4,50	—	3,97	—
	9)	46,60	18,80	28,30	1,80	2,60	—	—	—	1,2
	10)	33,50	19,00	43,00	1,00	1,00	1,00	—	—	1,00
	11)	45,00	15,80	30,80	3,10	—	3,80	—	—	0,11
	12)	40,30	14,00	35,00	1,60	1,90	5,70	—	—	—
	13)	38,05	14,11	35,70	1,27	0,40	7,61	1,85	0,82	—
	14)	43,20	12,00	35,20	4,20	—	4,00	—	—	—
	15)	37,91	13,01	31,43	0,93	2,79	7,24	2,60	3,65	—
	16)	39,52	15,11	32,52	2,02	2,89	3,49	1,06	2,15	—
	17)	28,32	24,24	40,12	0,27	0,07	2,79	0,64	3,38	Gips 0,26
	18)	35,34	20,47	38,72	—	Schwefelmangan 5,39		—	1,35	—
	19)	44,0	8,0	38,5	5,7	—	1,3	—	—	1,4
	20)	53,0	6,0	36,0	4,9	—	—	—	—	—
	21)	48,5	7,0	39,1	5,3	—	—	—	—	—
	22)	45,5	8,0	37,5	6,2	—	1,2	—	—	1,3
	23)	59,2	14,86	21,21	2,13	1,04	1,35	—	—	0,11
	24)	47,34	11,44	34,45	—	3,05	1,94	—	—	—
	25)	38,76	14,48	35,68	1,18	0,23	6,84	1,11	0,98	—
	26)	43,07	14,85	28,92	2,53	1,37	5,87	1,84	1,90	—
	27)	43,59	14,78	31,40	1,06	1,41	4,66	1,97	1,93	—
	28)	46,34	15,47	24,65	3,92	1,33	5,55	2,33	0,79	—
	29)	40,92	14,85	32,29	4,57	0,97	4,85	1,83	1,61	—
	30)	45,60	15,70	21,65	8,03	1,40	4,85	2,03	0,65	—
	31)	47,08	12,91	29,92	1,00	2,20	4,79	0,87	1,78	—
	32)	32,65	23,00	31,00	2,00	4,20	Spur	Schwefelmangan 8,10	—	—
	33)	35,00	19,70	29,90	1,00	8,20	Spur	Schwefelmangan 7,00	—	—
	34)	36,40	26,00	28,68	1,50	0,50	3,52	—	—	2,78
	35)	31,60	20,00	36,72	1,80	0,07	5,20	—	—	3,15
Rohschlacken.	1)	35,4	16,2	38,4	1,2	2,6	1,5	—	—	1,4
	2)	45,4	1,8	50,0	0,2		1,2	—	—	1,4
	3)	37,63	12,78	33,46	3,91	2,64	6,64	1,92	0,68	—
	4)	40,6	16,8	32,2	10,4	—	—	—	—	—

A. Gaare Schlacken von Weißeisen.

1) Von St. Etienne nach Berthier. 2) bis 6) Von Seraing, bei Frischroheisen gefallen, nach Coste und Schmidt. 7) und 8) Von der Heinrichshütte bei Lobenstein nach Ebermayer.

B. Gaare Schlacken von Graueisen. 1) und 2) Von Seraing, bei Gußroheisen gefallen, nach Coste und Forbes. 3) Von Ougrée bei Lüttich, Augitsubstanz, nach Montefiore Levi. 4) bis 6) Von Gleiwitz, erstere gelatinirend, nach Elsner. 7) Von Königshütte in Oberschlesien, Humboldtilithsubstanz, nach Karsten. 8) Aus dem Siegenschen nach Hochmuth. 9) und 10) Von Hayanges mit weniger oder mehr Kalkzuschlag. 11) Von Charleroi nach Berthier. 12) bis 17) Schlacken von Merthyr-Tydvil, Dudley, Dowles, Tipton, Dawes. 18) Steinkohlenofenschlacke von Gartsherrie und Govan in Schottland nach Schwarz. 19) bis 22) Von Alais nach Garnier, gefallen bei Kohks und kalter Luft; bei 4/5 Kohks, 1/5 Holzkohlen und heißer Luft; bei 3/5 Kohks, 2/5 Holzkohlen und heißer Luft; bei 2/5 Kohks, 3/5 Holzkohlen und heißer Luft. 23) Von Heinrichshütte bei Lobenstein mit Zwickauer Kohks nach Ebermayer. 24) Krystallisirte Schlacke von Königshütte in Oberschlesien nach Wagner. 25) Von Süd-Staffordshire nach Percy = $2(CaO.SiO_3) + Al_2O_3.SiO_3$. 26) Von Dowlais nach Riley. 27) bis 30) Desgleichen resp. grau, grau und steinig, dunkelbraun und grün, sämmtlich von der obigen Formel unter Nr. 25. 31) Von Russels Hall bei Dudley nach Dick = $3(2CaO.SiO_3) + Al_2O_3.SiO_3$. 32) bis 35) Schottische Schlacken nach Schwarz.

C. Rohschlacken. 1) Rohschlacke von Dowlais nach Berthier. 2) Von Seraing, bei Frischroheisen gefallen. 3) Von Dudley nach Berthier, krystallisirt.

3) Gichtgase, deren Zusammensetzung und Temperatur hauptsächlich nach der Qualität des angewandten Brennmaterials, nach der im Gestell herrschenden Temperatur und dem Gange des Ofens variirt. Sie

sind Gemenge von brennbaren Gasen (Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas, Wasserstoffgas) und unbrennbaren Gasen (Kohlensäure und Stickstoff). Wasserstoff und Kohlenwasserstoff entstehen entweder durch trockne Destillation des Brennmaterials oder durch die Einwirkung in den Ofen eingeblasener feuchter Luft. Nach Langlois besteht das aus Wasser mittelst glühender Kohlen erzeugte Gasgemenge aus 54,52 Wasserstoff, 31,86 Kohlenoxydgas, 12,00 Kohlensäure und 1,62 Kohlenwasserstoffgas. Auch in der verschiedenen Höhe ein und desselben Ofens haben die Gase, den chemischen Vorgängen in demselben entsprechend, verschiedene Zusammensetzung, wie die nachstehenden, aus Bunsen's, Scheerer's, Langberg's, Ebelmen's und R. Richter's Versuchen hervorgegangenen Resultate ergeben:

	Gase aus Holzkohlenöfen							Gase aus Kohkshohöfen			Gase aus Steinkohlenöfen					
	nach Bunsen.				nach Scheerer und Langberg.			nach Ebelmen.			nach Bunsen und Playfair.					
Höhe über der Form	$5\frac{3}{4}$'	$11\frac{3}{4}$'	$14\frac{3}{4}$'	$17\frac{3}{4}$'	10'	$15\frac{1}{2}$'	23'	0	$3\frac{1}{6}$'	14'	$2\frac{3}{4}$'	$12\frac{3}{4}$'	$16\frac{3}{4}$'	$22\frac{3}{4}$'	$25\frac{3}{4}$'	$31\frac{3}{4}$'
Kohlenoxydgas	26,51	29,27	25,77	24,20	26,38	29,17	8,04	25,24	31,83	33,59	37,43	25,19	19,48	19,32	23,16	25,97
Kohlensäure	5,97	3,60	3,32	8,77	5,69	4,27	22,20	11,58	2,77	0,57	—	10,08	10,83	9,10	9,41	7,77
Wasserstoffgas	1,06	2,17	0,58	1,33	2,69	1,05	1,46	2,48	1,81	1,38	3,18	5,65	4,83	12,42	9,33	6,73
Oelbildendes Gas	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,57	0,95	0,43
Grubengas	1,88	1,07	4,04	3,36	—	1,23	3,87	—	—	—	—	2,33	4,40	6,64	4,58	3,75
Stickstoff	64,58	63,89	66,29	26,34	64,97	64,28	64,43	60,70	63,59	64,66	58,05	56,75	60,46	50,95	52,57	55,35
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Brennbare Gase	29,45	32,51	30,39	28,89	29,34	31,45	13,37	27,72	33,64	34,97	40,61	33,17	38,71	39,95	40,02	36,88

R. Richter erhielt bei Untersuchung der Gase aus zwei 36 Fuß hohen Oefen zu Eisenerz in Steyermark nachstehende Resultate:

Zusammensetzung der Hohofengase vom Wrbnaofen bei gerösteten Erzen.

Aus der Tiefe unter der Gicht in Fußen.	Dem Volum nach.			Dem Gewicht nach.			Temperatur der Gase.
	Stickstoff.	Kohlensäure.	Kohlenoxydgas.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Kohlenoxydgas.	Grade Celsius.
11	70,50	16,39	13,11	63,50	23,56	12,94	550
17	71,36	17,80	10,89	60,52	24,86	14,62	680
23	68,81	9,60	21,59	64,90	14,16	28,84	910
27	66,66	2,68	30,66	65,65	4,15	30,20	—
34	66,34	11,60	22,06	62,23	17,07	20,70	1450
Vom Kaiser-Franz-Ofen bei ungerösteten Erzen.							
11	69,68	17,09	13,23	64,27	24,62	11,11	90

Dem Gewichte nach haben die Gichtgase von den verschiedenen Brennmaterialien nach Scheerer durchschnittlich nachstehende Zusammensetzung mit den entsprechenden Wärmeeffecten (Kohlenstoff = 1).

	Holzkohlen. A.	Holzkohlen. B.	Kohks.	Steinkohlen.
Kohlenoxydgas	29,6	20,2	34,6	21,5
Kohlensäure	5,9	19,4	0,9	15,2
Wasserstoffgas	0,1	0,4	0,1	1,0
Oelbildendes Gas	—	—	—	1,8
Grubengas	1,0	0,3	—	4,2
Stickstoff	63,4	59,7	64,4	56,3
	100,0	100,0	100,0	100,0
Absoluter Wärmeeffect	0,081	0,0600	0,077	0,162
Specifischer "	0,000105	0,000078	0,0001	0,000211
Pyrometrischer "	12,55° C.	1075° C.	1265° C.	1480° C.

Der Hauptgrund der Verschiedenheit in der Zusammensetzung von Holzkohlen- und Kohksgichtgasen liegt darin, daß sich in Kohksöfen die reducirende Zone (S. 207) höher befindet, als in Holzkohlenöfen, was wieder von der in der Dichtigkeit des Brennmaterials begründeten höheren Temperatur der Kohksöfen in den entsprechenden Zonen herrührt (S. 208). Bei dieser höheren Temperatur in den oberen Theilen der Kohksöfen kann noch die Umwandlung der durch Reduction des Eisenoxyds gebildeten Kohlensäure in Kohlenoxydgas durch glühende Kohle geschehen, in Folge dessen die Gichtgase aus Kohksöfen reicher an brennbaren Gasen von höherer Temperatur sind, als solche aus Holzkohlenöfen. Da nun zur Darstellung derselben Roheisenmenge verhältnißmäßig mehr Kohks erforderlich sind als Holzkohlen (S. 170), so entwickelt sich auch in Kohksöfen eine reichlichen Menge Gichtgase.

Bei Anwendung von heißer Gebläseluft pflegt die Temperatur nach der Gicht zu mehr abzunehmen, als bei kalter Luft; Sefström giebt diese Temperaturen wie folgt an:

	Bei kaltem Winde.	Bei heißem Winde.
Temperatur im unteren Theile der Gicht	800° C.	500° C.
" auf $\frac{3}{4}$ der Schachthöhe	1000 "	800 "
" " $\frac{1}{2}$ " "	1200 "	1000 "
" " $\frac{1}{4}$ " "	1400 "	1400 "
" im Gestell	1600 "	1700 "

Durch Anwendung von erhitzter Luft wird der Schmelzpunkt tiefer gelegt, als bei kalter Luft, die im Gestell mehr in die Höhe steigt, in Folge dessen die im Schmelzraum bei heißer Luft erzeugten heißeren Gase eine höhere Schmelzsäule durchdringen müssen, wobei sie ihre Wärme vollständiger abgeben. Dies geschieht um so leichter, je geringer die Wärmecapacität der betreffenden Stoffe ist. Dieselbe ist z. B. bei Eisenoxyd 0,165, Eisenoxyduloxyd 0,168, Quarz 0,188, Feldspath 0,191, Stahl 0,118, Eisen 0,114, Kohks 0,201, Holzkohle 0,242, Asche von Brennmaterialien 0,200. Demgemäß müssen Holzkohlen und Kohks zur Erlangung einer bestimmten Temperatur mehr Wärme aus dem heißen Gasstrom absorbiren als die anderen Substanzen, und Kohks weniger als Holzkohlen, weshalb erstere in einem mehr vorgewärmten Zustande in den Schmelzraum gelangen.

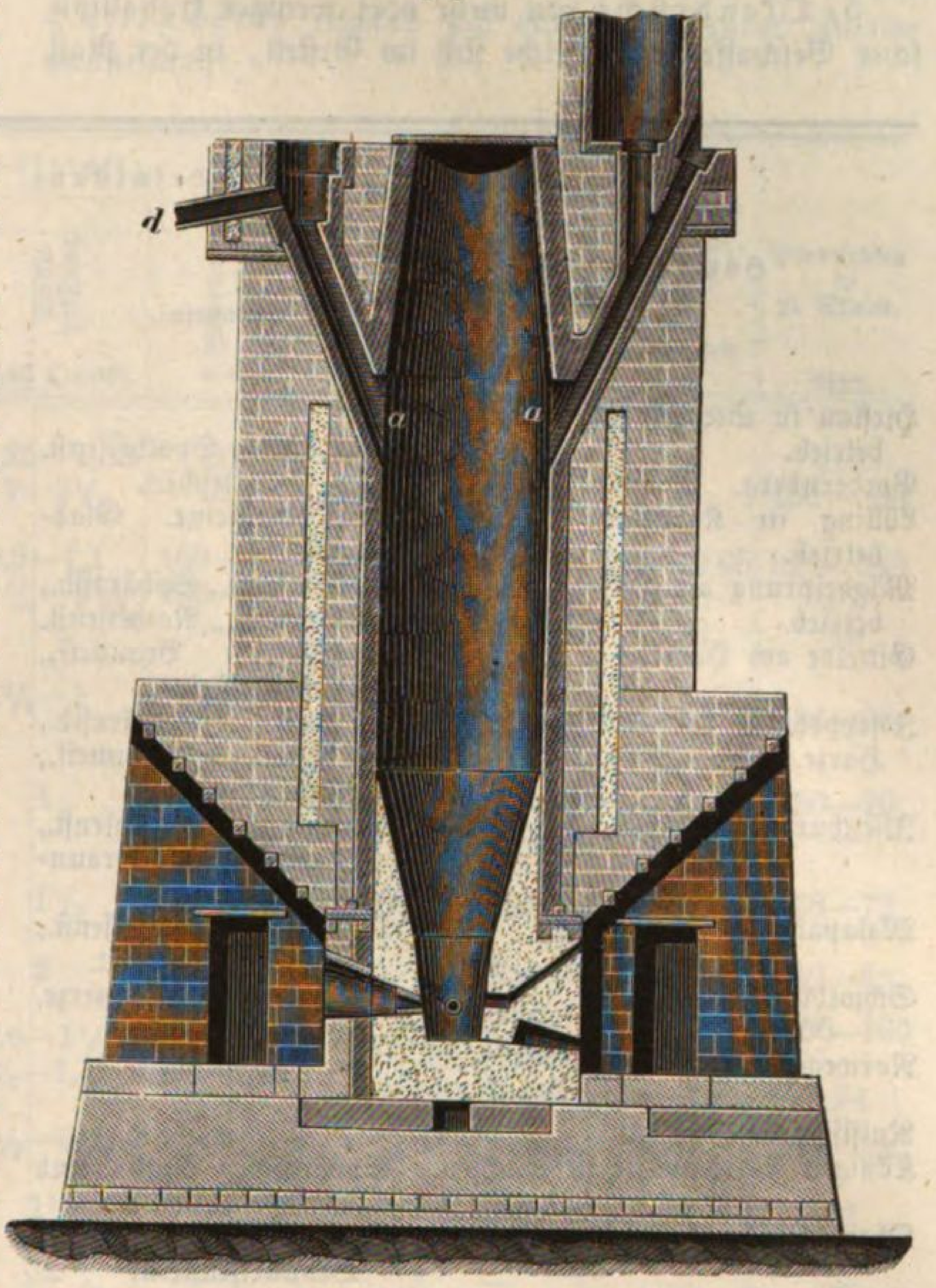
Bei eintretendem Rohgange, wenn vor der Form reducirtes Eisen durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydirt wird, nehmen die aufsteigenden Gase eine höhere Temperatur an, während im Heerde eine entsprechende Abkühlung sich zeigt; wird aber das Eisen durch Kohlensäure im Gestell oxydirt, so werden die Gichtgase ärmer an Kohlenoxydgas und verlieren an Brennbarkeit, weil sich aus der durch Eisen zerlegten Kohlensäure nur ein ihr gleiches Volum Kohlenoxydgas bildet, während 1 Volum Kohlensäure bei der Zersetzung durch Kohle 2 Volume davon liefert.

Zur **Ausnutzung** der in den Gichtgasen entweichenden bedeutenden Wärmemenge werden dieselben auf die verschiedenste Weise benutzt, z. B. zum Erhitzen des Windes (S. 201), zum Brennen des Zuschlagkalkes und zum Rösten der Eisensteine (S. 154), zum Erhitzen von Dampfkesseln für das Gebläse, zum Trocknen und Darren von rohem Brennmaterial, zum Puddeln des Eisens u. dgl. m. Wie bereits angegeben, eignen sich Kohksgase ganz besonders zu solchen Verwendungen, weil sie oben an Gicht an und für sich schon eine höhere Temperatur (230 bis 330° C.) als Holzkohlengichtgase (100 bis 120° C.) besitzen, dann aber auch in reichlicherer Menge hervortreten und mehr Kohlenoxydgas enthalten. Steinkohlenhohöfen eignen sich ganz besonders zur Gasableitung, weil in ihnen eine große Quantität brennbarer Gase von hohem pyrometrischen Wärmeeffect durch allmälige Verkohlung entwickelt wird. Man bringt die Gase entweder gleich mit Luft zusammen und zündet sie an, oder man nutzt, wie öfters bei Kohksofengasen, ohne Luftzuführung ihre Wärme aus und verbrennt sie erst dann. Die **Auffangung der Gichtgase** geschieht entweder an der Gicht oder in einer bestimmten Tiefe unter dem Gichtniveau. In letzterem Falle sind alsdann die Gase heißer und geben beim Verbrennen eine höhere Temperatur. Entzieht man dem Hohofen auf diese Weise so viel Gase, daß die Reduction des Eisenoxyds nicht mehr gehörig stattfinden kann, so tritt Rohgang ein und in Folge dessen nehmen zwar die Gase eine höhere Temperatur an, sind aber weniger brennbar, so daß sie oft zu demselben Zweck, wie vorher beim Gaargang, nicht mehr benutzt werden können. Dieser Zustand pflegt einzutreten, wenn man den Oefen so viel Gase entzieht, als zur Feuerung eines oder mehrerer Puddelöfen erforderlich ist. Je höher das Niveau der Ableitung liegt, desto mehr, aber auch um so kohlensäurereichere und weniger heiße Gase kann man dem Ofen entziehen; tiefer als 0,3 bis 0,33 der Schachthöhe unterhalb der Gicht darf man nicht gehen.

Man ist deshalb immer mehr davon abgegangen, solche Gase aus tieferen Ofengegenden zur Erzeugung höherer Temperaturen zu benutzen, sondern man fängt sie im Niveau der Gicht oder etwas darunter auf und benutzt sie zu den vorhin angegebenen Zwecken, wobei niedere Temperaturen erzeugt werden sollen und der Gasstrom nicht genau constant zu sein braucht.

Das Auffangen der Gichtgase geschieht auf die (S. 228) angegebene Weise; seltener wendet man noch das ursprüngliche Wasseralfinger Verfahren von **Fabre du Four** an, wie in Schweden (Fig. 473) bei Benutzung der Gichtgase zum Rösten der Eisensteine. *a* ein oder mehrere Canäle, aus denen durch *d* die Gase an den Ort ihrer Verbrennung geleitet werden.

Fig. 473.



4) **Gichtsand, Gichtrauch**, welcher den Gichtdeckel weiß beschlägt und zum großen Theil aus Kieselerde und neben Metalloxyden und Erden aus kohlensaurem Kali besteht (S. 208). Die Kieselsäure hat sich wahrscheinlich beim Zusammentreffen von Fluor- und Schwefelsilicium mit feuchter Luft abgeschieden.

Analysen von Gichtsand:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisenoxyd	10,14	7,5	11,6	48,7	10,56	14,22
Manganoxyd ...	8,23	—	3,4	u. Erden	2,56	—
Zinnoxyd	0,02	—	—	—	—	—
Bleioxyd	1,33	0,12	0,85	10,5	—	—
Zinkoxyd	22,93	13,16	11,8	14,2	10,30	10,48
Kupferoxyd	—	—	0,36	—	—	—
Antimonoxyd ...	—	—	1,12	—	—	—
Silberoxyd	—	—	Spur	—	—	—
Kalkerde	6,14	0,31	1,96	—	11,01	12,13
Magnesia	0,4	0,34	0,30	—	1,25	5,03
Natron	2,2 }	30,10 }	27,60	—	2,13	—
Kali	10,9 }					
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium ...	—	—	—	—	0,60	4,70
Thonerde	—	—	—	—	13,87	8,20
Gips	—	—	—	—	13,61	—
Kohle	—	—	—	—	16,14	4,50
Glühverlust	2,5	—	24,32	—	—	—
Kieselsäure	—	—	—	—	18,86	22,60
Schwefelzink	—	—	—	—	—	13,70
Ammonium	—	—	—	—	—	0,70
Schwefelsäure ...	—	—	—	—	—	3,15
Schwefel	—	—	—	—	—	0,17

1) bis 3) Von Heinrichshütte bei Lobenstein nach Ebermayer. 4) Von Altenauer Eisenhütte nach Bodemann. 5) Von der früheren Steinrenner Hütte am Harze nach Demselben. 6) Von Ormerby nach Crochane.

5) Ofenbrüche von mehr oder weniger krystallinischer Beschaffenheit, welche sich im Gestell, in der Rast und auch im Schachte absetzen, und zwar Metalle (Blei, Eisensauen, Zink), Oxyde (Kieselerde, erdig oder in concentrischer, faseriger, seidenglänzender Absonderung als Eisenamyanth oder Asbest; Mennige, Zinkoxyd derb als Gichtschwamm oder krystallisirt ꝛc.), Schwefelungen (Schwefelmangan, Schwefel-

Hüttenwerke.	Beschickung.		Brennmaterial.	Ofen-				
	Eisensteine.	Procentgehalt.		Gestellhöhe.	Rasthöhe.	Kohlensackhöhe.	Ganze Höhe.	Formhöhe.
				Fuß.				
Hieflau in Steyermark. Blauofenbetrieb.	Ungeröstete Spatheisenst.	41	Holzkohlen.	—	—	13	36	—
Vordernberg. Radwerk VII.	Desgleichen.	—	Desgleichen.	—	—	—	42	—
Lölling in Kärnthen. Blauofenbetrieb.	Spatheisensteine. Glaskopf.	52,8	Desgleichen.	—	—	14	40	1 1/2
Mägdesprung am Harze. Hohofenbetrieb.	Spatheisenst., Sphärosid.,	38	Desgleichen.	4 7/12	10/12	—	30 1/3	1 1/6
	Brauneis., Rotheisenst.	27—30	—	—	—	—	—	—
Gittelde am Harze.	Spatheis., Brauneis., Rotheisensteine.	36—37	Holzkohlen und Holz.	5	—	—	28 1/2	1 1/3
Josephshütte bei Rottleberode am Harze.	Spatheis., Sphärosid., Thoneis., Brauneis., Rotheisensteine.	35	Holzkohlen.	—	—	—	29	—
Ilsenburg am Harze.	Eisenglanz, Rotheisenst., Magneteisen, Brauneisensteine.	35—37	Holzkohlen.	4 1/2	4	6 3/4	29 1/2	—
Malapane in Oberschlesien.	Mulmiger Brauneisenst., und Sphärosiderit.	25	Holzkohlen.	5,5	4	—	30	—
Schwedische Eisenhütten.	Magneteisenst., Eisenerze, Wiesenerze.	25—58	Holzkohlen.	—	—	11—14	28—42	1 3/4—2
Norwegische Eisenhütten.	Desgleichen.	25—42	Holzkohlen.	—	—	—	30	—
Russische Eisenhütten.	—	—	Holzkohlen.	—	—	—	33—56	—
Königin Marienhütte in Sachsen.	Sphärosid., Roth- und Brauneisensteine.	32,7	Kohks.	6 1/3	7 5/12	—	43	—
Oberschlesische Eisenhütten.	Derber und mulmiger Brauneisenstein.	—	Kohks.	—	—	—	—	-
Belgische Eisenhütten.	Braun- und Rotheisensteine.	—	Kohks.	—	—	—	43—48	—
Englische Eisenhütten.	Sphärosid., Thoneisenst., Rotheisensteine.	35,50	Kohks.	—	—	—	40—60	—
Istalifera bei Swansea.	Sphärosiderit.	40	Anthracit.	8	—	—	40	—
Gartsherrie-Werke in Schottland.	Sphärosiderit.	30—40	Steinkohlen.	5 1/2	—	21	55	—
Reading in Pennsylvanien.	Brauneisensteine.	—	Anthracit.	—	—	—	36 1/2	1,8

Umschmelzen des Roheisens. — Zweck. Das aus den Eisenerzen erzeugte Roheisen wird entweder direct aus dem Eisenhohofen in Formen gegossen oder zuvor nochmals umgeschmolzen. Gewährt gleich der meist nur bei Holzkohlenöfen gebräuchliche Hohofenguß den Vortheil der geringeren Kostspieligkeit, so muß man dennoch oft ein Umschmelzen des Roheisens vornehmen, weil man nicht zu jeder Zeit im Stande ist, das für einen bestimmten Zweck geeignete Eisen im Hohofen zu erblasen. Manches zur Gießerei nicht taugliche Roheisen (z. B. das meiste Kohksroheisen) wird durchs Umschmelzen wegen Abscheidung schädlicher Beimengungen und Veränderung des Aggregatzustandes ohne bedeutenden Verlust an Kohlenstoff verbessert. Die Festigkeit des Roheisens nimmt bis zu einer gewissen Anzahl von Umschmelzungen zu, dann aber sehr rasch ab. Nach dem Ausblasen des Hohofens findet oft ein Umschmelzen des Roheisens Statt, damit der Gießereibetrieb nicht unterbrochen wird; auch spricht zuweilen der Umstand für ein Umschmelzen des Roheisens, daß an Orten, wo ein bedeutender Bedarf an Gußwaaren vorhanden ist, die Bedingungen zur Darstellung des Roheisens aus Erzen nicht zu erfüllen sind.

Umschmelzmethoden. Das Umschmelzen geschieht entweder in Tiegeln, Schachtöfen oder Flammöfen.

1) Umschmelzen des Roheisens in Tiegeln. Dieses am seltensten in Ausführung kommende Verfahren empfiehlt sich zwar durch Einfachheit, liefert aber wegen Kostspieligkeit der Tiegel, eines bedeutenden Aufwandes an Brennmaterial und der Mühe beim Einformen ein theures Fabrikat. Nur kleine Gegenstände, meist Bijouterie- und Kunstsachen, bei denen es auf Sauberkeit und Schärfe des Gusses ankommt, werden auf diese Weise hergestellt, und es eignet sich dazu das halbirte oder noch besser das bei strengflüssiger Beschickung in hohen, engen Gestellen erblasene, nicht zu siliciumreiche Roheisen. Dasselbe verändert sich dabei

zink, Schwefeleisen ꝛc.), Haloidsalze (Chlor- und Cyanalkalien, Cyanstickstofftitan ꝛc.), Sauerstoffsalze (kieselsaures Eisenoxydul, Bleioxyd und Zinkoxyd, phosphorsaures und molybdänsaures Bleioxyd, kohlensaures Kali ꝛc.), Mineralien (Zinkblende, Manganblende, Eisenglanz, Magneteisenstein, Feldspath ꝛc.) u. a. m.

Die Betriebsverhältnisse verschiedener Hüttenwerke ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

dimensionen.					Gebläseluft.								
Obere Gestellweite.	Untere Gestellweite.	Kohlensackweite.	Gichtweite.	Rastwinkel.	Düsenzahl.	Düsendurchmesser.	Düsenquerschnitt.	Windpressung.	Windtemperatur.	Windmenge pro Minute.	Erzeugte Roheisenart.	Relativer Brennmaterial-Verbrauch auf 1 Th. Roheisen.	Production in 24 Stund.
Fuß.				Grad.		Zoll.	Q.-Zoll.	Zoll Quecks.	° C.	Cbf.			Ctnr.
—	$4\frac{1}{2}$	7	$2\frac{1}{2}$	—	2	$2\frac{1}{2}$	—	1,25—1,33	250	—	Spiegeleis.	1,2	210
—	6	—	—	—	4	$2\frac{1}{2}$	—	$2—2\frac{1}{2}$	220	2000	Desgl.	—	450—500
—	$3\frac{3}{4}$	$9\frac{1}{2}$	3	—	3	$2\frac{2}{3}$	—	0,9—1,1	160—175	1250	Desgl.	0,60—0,65	325—340
$2\frac{1}{6}$	$1\frac{1}{3}$	8	$3\frac{1}{2}$	20	2	—	—	$1\frac{3}{4}—2\frac{1}{2}$	200—250	600	Frischroheis.	1,18	62
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Gußroheis.	1,56	45
3	$1\frac{1}{3}$	8	4	40	1	$2\frac{3}{4}$	5,9346	$\frac{3}{4}—1$	15	455—555	Weißes Frischroheis.	—	54—58
—	—	8	4	—	2	$1\frac{7}{8}$	—	1	—	—	Gr. Roheis.	1,1	50—70
											W. Roheis.	0,9—1	—
—	—	$7\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	—	2	$1\frac{1}{2}$	—	$1\frac{1}{2}$	225—240	500	Gr. Roheis.	1	68—72
2,16	1,25	7	3	—	1	$1\frac{3}{4}$	—	2	100—150	—	Gr. Roheis.	1—1,81	52—53
$3\frac{1}{2}—4\frac{1}{2}$	$2—2\frac{4}{5}$	$4—8\frac{1}{2}$	3—6	—	1—3	—	—	$0,6—1\frac{1}{2}$	15—250	—	Gr. Roheis.	1,7—1,8	50,90—160
											W. Roheis.	1,4—1,5	
—	—	7—8	$4—4\frac{1}{2}$	—	—	$2\frac{1}{4}—2\frac{1}{2}$	—	$\frac{5}{6}—1,15$	200—300	—	Gr. Roheis.	1,3—1,4	33,74
—	—	11—14	7—8	—	—	2,6—3,5	—	$2\frac{1}{2}—3\frac{1}{2}$	—	—	Gr. Roheis.	1,0—1,9	165—330
$3\frac{1}{4}$	2	$10\frac{2}{3}$	5	63	—	$3\frac{1}{2}$	—	$1\frac{1}{2}$	—	2000	W. Roheis.	1,73	113
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	2—4	$1\frac{1}{2}—2\frac{1}{2}$	—	$5\frac{1}{2}—8$	75—100	2880—3640	Gr. Roheis.	2—2,4	215
											W. Roheis.	1,5—1,65	320
—	—	14—19	6—10	—	2—3	$3—3\frac{3}{4}$	—	3—6	—	5000—6000	Gr. Roheis.	1,75—2,1	250—350
6	$4\frac{1}{2}$	15	10	—	4—6	—	—	$7\frac{1}{2}$	15	—	Gr. Roheis.	2	215—230
7	—	18	10	56—60	8	—	—	—	—	—	Gr. Roheis.	3,5	300—400
5	—	14	6	67—68	3	—	—	—	—	—	Gr. Roheis.	1,86	220—230

wenig. Die aus feuerfestem Thon oder Graphit hergestellten Tiegel werden in Gefäßöfen mit natürlichem Luftzug oder bei Zuleitung von Gebläseluft durch Kohlen oder Kohks erhitzt, und zwar verbraucht man zum Umschmelzen von 100 Pfd. Roheisen 50 bis 100 Cubikfuß Holzkohlen oder 10 bis 30 Cubikfuß Kohks. Eisenabbrand 2 bis 3 Proc., Verlust durch Verzetteln 15 bis 20 Proc.

2) Umschmelzen des Roheisens in Schachtöfen (Cupoloöfen). Diese am häufigsten ausgeführte Schmelzmethode liefert zu jeder Zeit flüssiges Roheisen, was ein Vorzug gegen das Flammofenschmelzen ist, wobei das eingeschmolzene Roheisen auf einmal vergossen werden muß. Außerdem arbeitet der Flammofen wegen mehr Brennmaterialaufwand theurer, liefert weniger homogenes Eisen, läßt aber eine bessere Reinigung von graphitischem oder siliciumreichem Roheisen zu. Die Flammöfen werden deshalb meist nur angewandt, wo das Roheisen gereinigt werden muß oder wo sehr große Güsse auszuführen sind, in welch letzterem Falle man sie aber hier und da durch mehrere größere combinirte Cupoloöfen ersetzt hat. Sehr große Ausschußgußstücke, welche sich schwierig zerkleinern und nicht in den Cupoloofen bringen lassen, kann man im Flammofen einschmelzen und zu solchem Zwecke finden sich zuweilen Flammöfen auf größeren Gießereien.

Man verwendet am besten ein aus nicht zu leichtflüssiger Beschickung bei gaarem Gange erblasenes graues Roheisen, welches nach dem Guſſe halbirt wird und hinreichendere Weichheit behält, als ein bei leichtflüssigerer Beschickung erzeugtes graues oder halbirtes Roheisen. Ein sehr siliciumreiches graues Roheisen, welches z. B. bei sehr strengflüssiger Beschickung mit Kohks und heißem Winde erzeugt ist, wird zwar weich, aber weniger fest.

Durch Gattiren verschiedener Eisensorten oder durch Zufügen von Schmiedeeisenabfällen, Bohr- und Drehspänen läßt sich ein Product von gewünschter Qualität

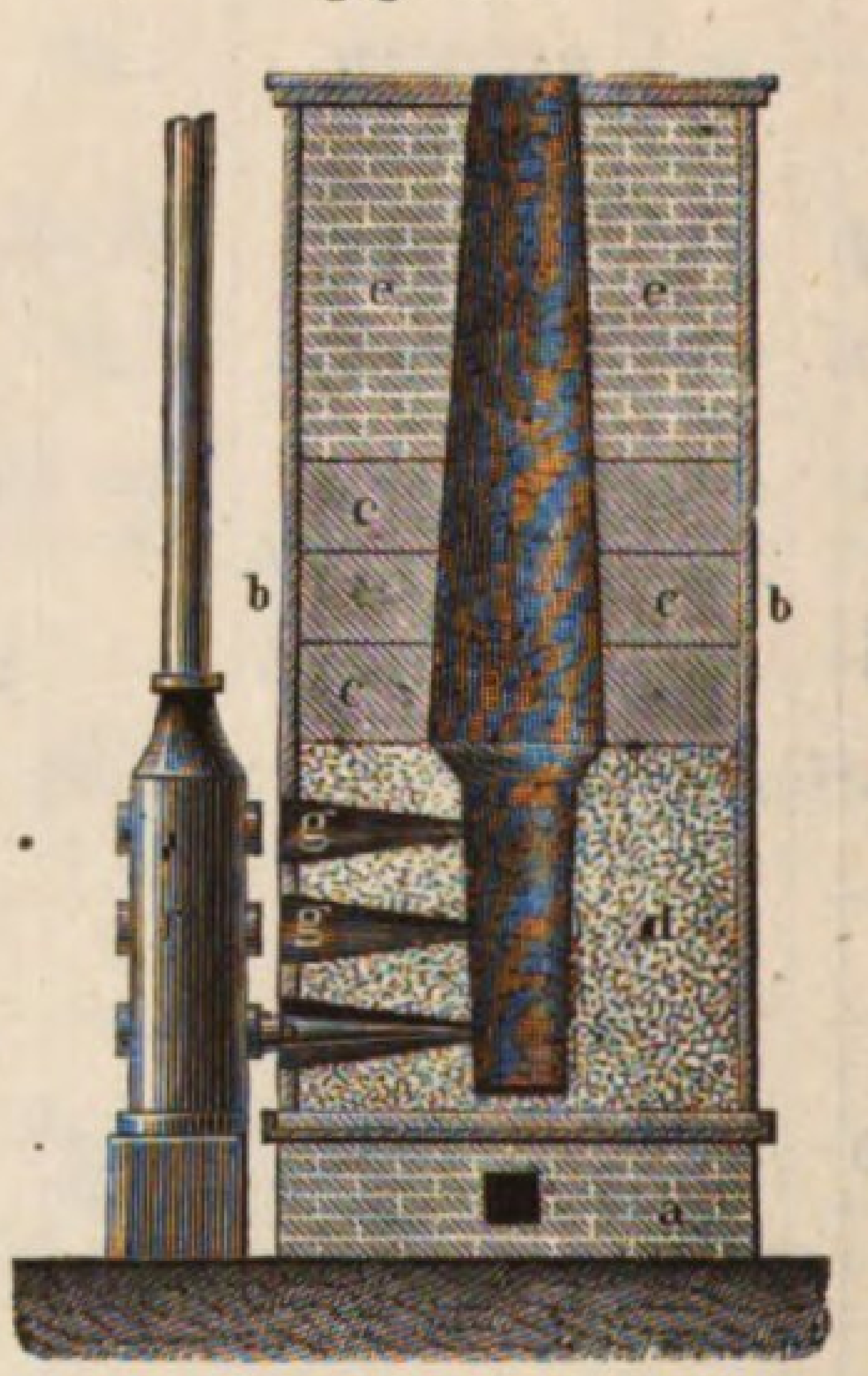
darstellen. Bei Zusatz von Stabeisendrehspänen erhöhen sich Dichtigkeit und Zähigkeit und es findet in Folge von Kohlenstoffaufnahme ein geringerer Abgang Statt; zu viel Drehspäne machen das Eisen hart. Ein sehr zweckmäßiger Zusatz ist das fast werthlose Brandeisen, welches ein dichtes und starkes, namentlich zu Walzen ausgezeichnetes Gußeisen giebt. Wegen der unmittelbaren Berührung des Roheisens mit dem Brennmaterial beim Umschmelzen wird das letztere zwar vortheilhaft ausgenutzt, muß aber einen hinreichenden Grad von Reinheit besitzen. Wegen der Schnelligkeit des Schmelzens nimmt das Roheisen keinen Kohlenstoff mehr auf, verliert dagegen einen Theil durch Einwirkung der Gebläseluft, woraus sich dessen Weißerwerden erklärt. Man wendet **Holzkohlen** oder **gute Kohks** an, unverkohlte Brennmaterialien haben sich nicht bewährt.

Man verbraucht zu 100 Pfd. Roheisen 30 bis 50 Pfd. Holzkohlen und 12 bis 20 Pfd. Kohks, was seinen Grund darin hat, daß Kohks eine höhere Schmelzhitze als Holzkohlen geben, indem die beim Verbrennen in hoher Temperatur gebildete Kohlensäure weniger leicht durch die dichteren Kohks als durch die porösen Holzkohlen in Kohlenoxydgas verwandelt wird, womit eine Temperaturabnahme verbunden ist.

Die Schmelzöfen, **Cupoloöfen** genannt, haben die verschiedenste innere **Gestalt**; bald nähern sie sich behuf größerer Productionen der eines Eisenhohofens und sind nach oben und unten zusammengezogen (Fig. 480), bald erweitern sie sich nach unten (Fig. 476 und 483). Maßgebend hierfür, sowie auch namentlich für die **Höhe** und **Weite** der Schächte ist die Beschaffenheit des Brennmaterials und die Größe der Production. Kohksöfen erhalten bei einer geringeren Höhe von 6 bis 12 Fuß eine größere, Holzkohlenöfen bei 16 bis 20 Fuß Höhe meist eine geringere Weite. Diese variirt meist zwischen 1 bis 3 Fuß. Wollte man den Kohksöfen eine größere Höhe geben, so würde die Hitze im Schmelzraume so sehr gesteigert werden, daß das Ofenbaumaterial zu schnell zerstört würde. Aus diesem Grunde erhalten Kohksöfen auch seltener Winderhitzungsapparate als Holzkohlenöfen. Da erstere meist zur Erzeugung größerer Mengen Roheisen angewandt werden, die man dann auf einmal vergießt, so werden sie mit geschlossener Brust und einer Abstichöffnung versehen, während Holzkohlenöfen häufig Vorheerde besitzen, um zu jeder Zeit kleinere Mengen flüssigen Roheisens zu liefern. Der Ofenschacht wird entweder aus feuerfesten Steinen aufgemauert (Fig. 476 und 483) oder aus feuerfestem Thon und Sand (Masse) (Fig. 480) aufgestampft und dann mit einem eisernen, runden, sechseckigen &c. Mantel umgeben. Auch stampft man wohl den unteren Ofentheil aus Masse auf, läßt darauf mehrere Schichten Sand- oder feuerfeste Steine folgen, vollendet den Kernschacht nach oben mit weniger feuerfesten Steinen und bedeckt das Mauerwerk mit einer Eisenplatte (Fig. 474). Den Raum zwischen Mantel und Kernschacht füllt man mit schlechten Wärmeleitern (Ziegelstücken, Asche &c.). Der Schacht wird am tiefsten Punkte entweder nur mit einer Abstichöffnung (Fig. 475 und 476) oder einem Vorheerde (Fig. 480 und 483) versehen, aus welchem das flüssige Eisen geschöpft und abgestochen werden kann. Ein vorhandener Vorheerd gestattet die Ansammlung einer größeren Eisenmenge, das Eisen wird gleichartiger, man kann Ansätze aus dem Heerde leichter entfernen und der Ofen bedarf nach einem jeden Schmelzen nicht des Ausräumens, wodurch an Füllkohlen gespart wird. Der ganze Apparat steht entweder auf einem mit Abzügen versehenen Fundament oder auf Eisenbahnschienen.

Die gewöhnlich aus Gußeisen oder Thon bestehenden **Formen** legt man bei starkem Gebläse und festen Kohks gewöhnlich 20 bis 22, bei schwächerem Gebläse und Holzkohlen 18 bis 26 Zoll über den Boden, und zwar meist horizontal, nie stechend, weil sonst das Eisen entkohlt wird, zuweilen aber etwas ansteigend, was für die Qualität des Eisens und die Beschleunigung des Schmelzens vortheilhaft wirken kann. Die Oefen sind **ein-** oder **mehrförmig**. Bei **einförmigen Oefen** liegt die Form gewöhnlich in der einen Wange und man richtet, wenn eine beträchtliche Menge Eisen im Heerde gehalten werden soll, mehrere Formöffnungen in verticaler Richtung über einander vor (Fig. 474: *a* Fundament. *b* eiserner Mantel. *c* Sandsteine. *d* Masse. *e* Barnsteine. *f* Windständer. *g* Formöffnungen. *h* Düse).

Fig. 474.



Sobald sich der Heerd bis zur untersten Formöffnung gefüllt hat, zieht man die Düse zurück, schließt die Form mit Thon und legt erstere in die zweite Formöffnung u. s. f. Von ähnlicher Einrichtung, nur mit anderer Schachtform sind die belgischen Kohksöfen (Fig. 475). Bei **zweiförmigen Oefen** legt man die Formen in die Wangen einander gegenüber; tritt noch eine dritte hinzu, so findet sie in der Hinterwand Platz. Bei noch mehrförmigen Oefen kommt das **Sefström'sche Princip** zur Anwendung, wie bei einem Kohkscupoloofen in der Berliner Eisengießerei (Fig. 476 und 477). Der durch *a* eingeführte Wind tritt in einen um den Ofen herumlaufenden cylindrischen Ring *b* und aus diesem durch eine Menge Düsen *c* in den Ofen. *d* Sohlplatte. *e* Sohle aus Masse. *f* Eisenplatte (davor Kohks *g*). *h* Stich. *i* Oeffnung, um die Düsen im Ofen sehen und reinigen zu können; mit einem Glasschieber verschlossen. *k* feuerfeste Steine. *l* Füllung mit schlechten Wärmeleitern. *m* Eisenmantel. Höhe der Form über der Sohle 2 Fuß 11 Zoll; Höhe von der Sohle bis zum Ende des Cylinders 3 Fuß 8 Zoll; Höhe des Kegels 3 Fuß 7 Zoll; Durchmesser des Cylinders 1 Fuß 10 Zoll, der Gicht 1 Fuß 3 Zoll. Weite des Ringes *b* 3 Zoll. Durchmesser des Rohres *a* 6 ½ Zoll. Höhe des Masseheerdes an der Hinterwand 1 Fuß.

Anstatt in eine Ebene hat man in Schlesien nach

der Schmahel'schen Verbesserung eine spiralförmig steigende Windführung mit Anwendung des Sefström'schen Princips angebracht, sowie auch damit die Norris'sche Construction mit größeren Schachtdimensionen bei conischer Erweiterung nach oben verbunden. Statt des nach oben sich um 3 Zoll verengenden Ofenschachtes hat man die Schächte der neuen Oefen auf $5\frac{3}{4}$ Fuß und 4 Fuß 7 Zoll Höhe mit resp. 28 und 24 Zoll Durchmesser aufgeführt, von da ab erweitern sich dieselben trichterförmig bei einer Höhe von 3 Fuß und 2 Fuß 7 Zoll und einer Weite von 3 Fuß und $2\frac{3}{4}$ Fuß. Dadurch, daß die 6 schneckenförmig um die Peripherie des Ofens liegenden Formen eine schnelle Vorbereitung der aufgegebenen Gichten bei der rasch zunehmenden Hitze veranlassen, findet ein schleuniger Niedergang derselben und in Folge dessen eine größere Production bei sehr flüssigem Eisen Statt. Der Heerd eines solchen Ofens von 6 Fuß Gichtweite faßt 80 bis 100 Ctnr.

Fig. 475.

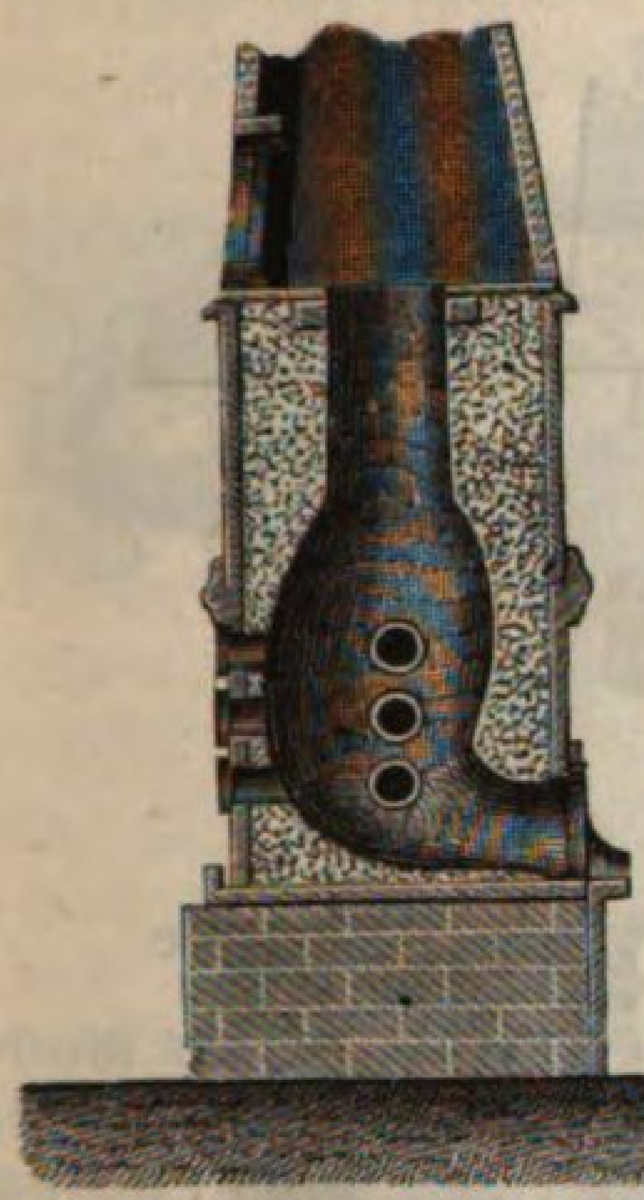
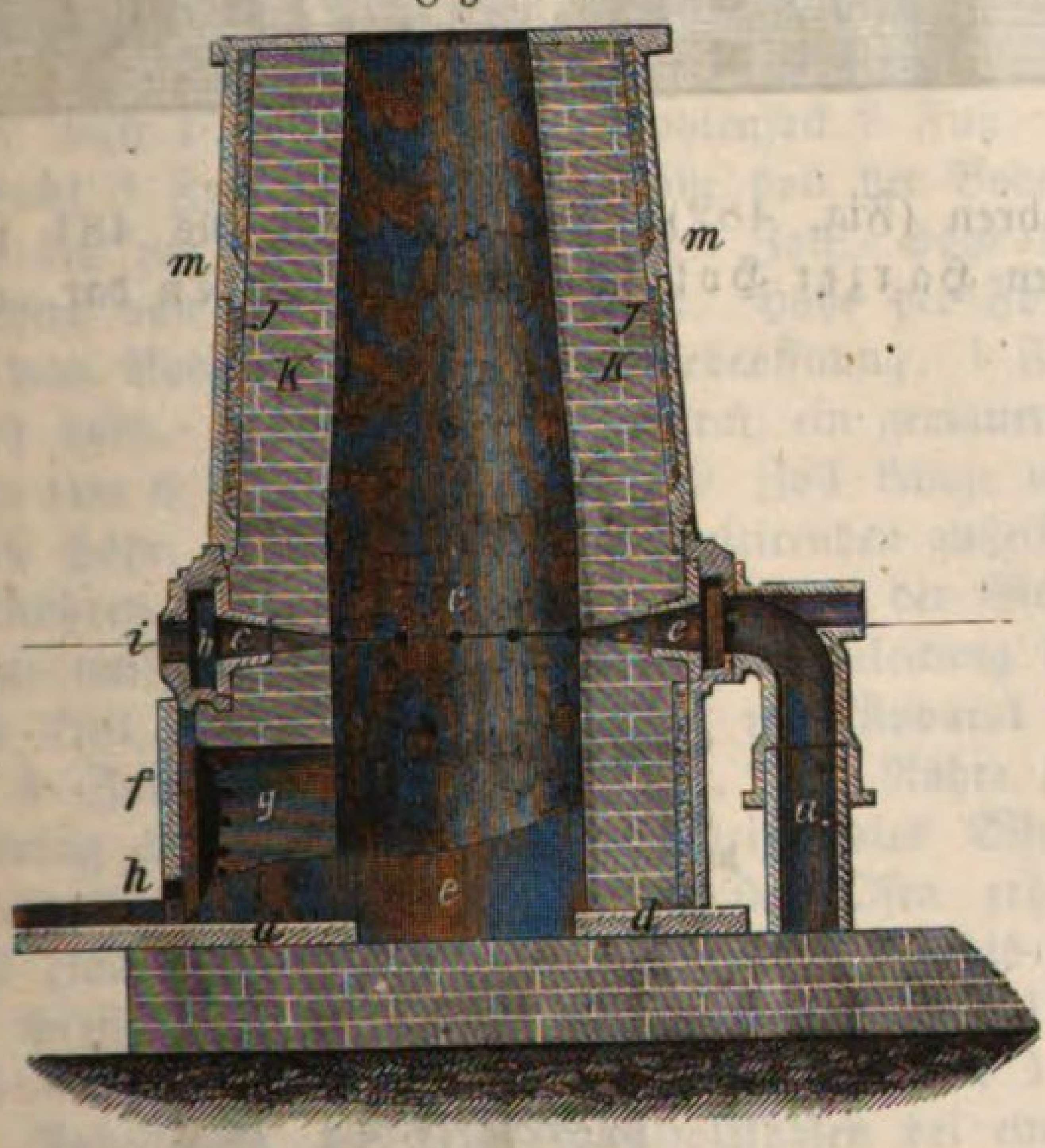


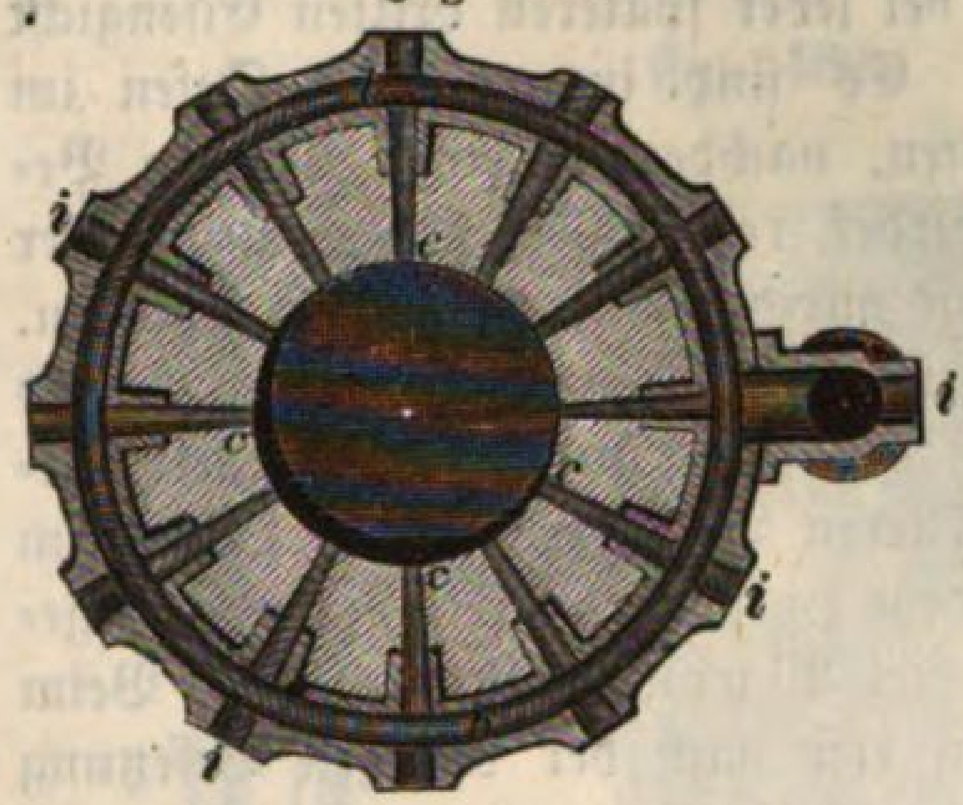
Fig. 476.



flüssiges Eisen und es können in wenigen Stunden 200 bis 300 Ctnr. umgeschmolzen werden. Die Schachtfutter leiden sehr und müssen aus möglichst feuerfestem Material hergestellt sein.

Zu Gleiwitz in Schlesien hat man neuerdings Cupoloöfen nach diesem Princip von noch größeren Dimensionen gebaut, welche den viel kostspieligeren Betrieb der Flammöfen fast ganz entbehrlich machen, indem man Gußstücke von mehr als 70 Ctnr. Gewicht daraus gießen kann. Der eine Ofen hat vom Boden bis zu den Formen $2\frac{1}{2}$ Fuß, von da bis zur Gicht 9 Fuß Höhe, an den Formen $2\frac{1}{2}$ Fuß Weite, an der trichterförmig erweiterten Gicht 5 Fuß Durchmesser. Jede der 5 Formen hat $1\frac{3}{8}$ Zoll Weite. Der zweite auf Schienen transportable Cupoloofen ist vom Boden bis zur Gicht 9 Fuß hoch, am Boden 20 Zoll weit, erweitert sich bis zu einer Höhe von 6 Fuß auf 24 Zoll und in den letzten 3 Fußen auf $3\frac{1}{2}$ Fuß. An jeder Seite des Ofens liegen je 3 Formen von $2\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser in 15 Zoll Entfernung über einander. Derartige Oefen zeichnen sich durch schnelles Niedergehen der Gichten aus und veranlassen bei Ersparung von Brennmaterial einen geringeren Eisenabgang. Man verbraucht auf 100 Ctnr. umgeschmolzenes Roheisen gegen 12 Tonnen Kohks bei 7 Proc. Eisenabgang und schmilzt jeden Tag an 292 Ctnr. Roheisen.

Fig. 477.



Der in England sehr zweckmäßig befundene Cupoloofen des Engländers Ireland (Fig. 478) ist vom Boden bis zur Gicht $12\frac{1}{2}$ Fuß und mit der Esse 27 Fuß hoch. Der Ofen hat ein $4\frac{1}{2}$ Fuß hohes und $2\frac{1}{2}$ Fuß weites Gestell, eine 20 Zoll hohe Rast und dann einen $3\frac{3}{4}$ Fuß weiten cylindrischen Schacht. Die 9 Zoll weite Form *a* mit einer Düse von $7\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser liegt 2 Fuß über dem Boden. Im Niveau der Formöffnung unten befindet sich ein 5 Zoll weites Schlackenloch *b*. *c* ist die Abstichöffnung. Es sind zwei einander gegenüber liegende Düsen vorhanden. Das Futter des Ofens *d* besteht aus einer einzigen Lage feuerfester Steine und leidet nur wenig. Der eiserne Ofenmantel ist ganz cylindrisch bei $4\frac{1}{2}$ Fuß Durchmesser und verengt sich am oberen Ende der Esse bis auf $2\frac{1}{2}$ Fuß. *e* Aufgebeöffnung.

Fig. 478.



Beim Betriebe des Ofens wirft man glühende Kohlen auf den Boden, stürzt darüber 7 Ctnr. Kohks, darauf eine Tonne Roheisen möglichst parallel mit der Richtung des Windes, dann eine Kohksschicht von 2 Ctnr., dann eine Tonne Roheisen und die nächsten Schichten bis zum Vollwerden des Ofens, aus $1\frac{1}{2}$ Ctnr. Kohks und 1 Tonne Roheisen bestehend. Der volle Ofen enthält 6 Tonnen Roheisen und 15 Ctnr. Kohks, oder $2\frac{1}{2}$

Ctnr. der letzteren auf 1 Tonne Roheisen. Bei der zweiten und fünften Eisengicht giebt man einen Zuschlag von $1/2$ Ctnr. Flußspath. Nachdem das erste Schmelzen von Morgens bis Nachmittags vollendet ist, wird der Ofen von Neuem gefüllt, wobei man weniger Kohks braucht, etwa 2 $1/3$ Ctnr. auf 1 Tonne oder 20 Ctnr. Roheisen, und bei jeder späteren dritten Eisengicht Flußspath zuschlägt. Es sind immer zwei Oefen im Gange, weil jeder Ofen, nachdem er einen Tag im Betriebe gewesen ist, wieder reparirt werden muß. Der Kohksverbrauch beträgt nur die Hälfte von dem früheren. Die größeren Leistungen dieses Ofens haben ihren Grund in der inneren Form, der Höhe und in dem regelmäßigen Besetzen. Beim älteren Verfahren ist der Ofen zum Anblasen fertig, nachdem zwei oder drei Gichten aufgegeben sind, wodurch viel Wärme verloren geht. Beim Irelandofen bläst man erst nach der völligen Besetzung des Ofens an.

Zintgraff hat einen Zugcupoloofen in Vorschlag gebracht.

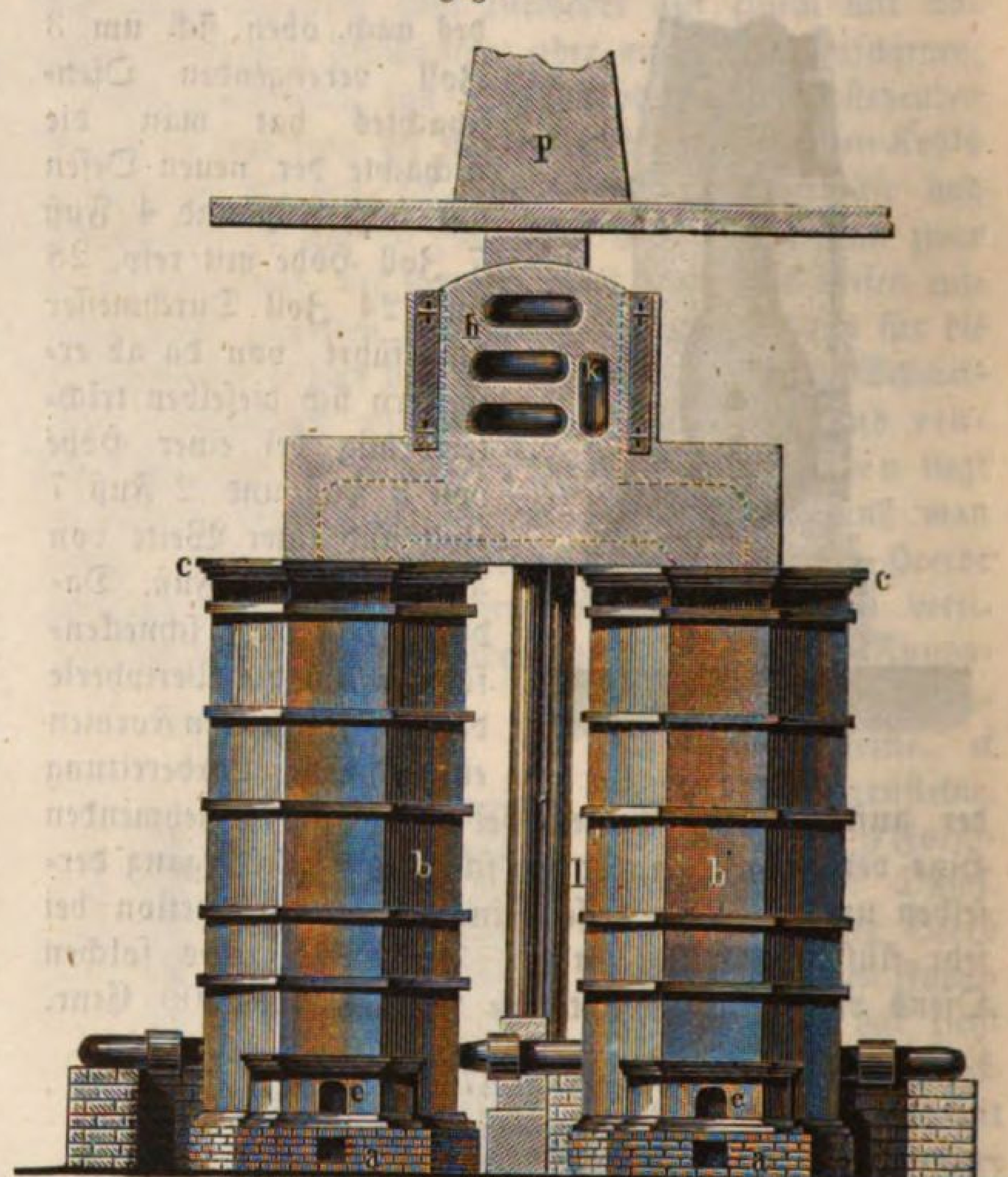
Zuweilen macht man den Ofen locomobil, um ihn bei großen Güssen auf Schienen zur Gußform transportiren zu können (Maillard's Ofen), auch lassen sich wohl Ober- und Untertheil trennen und letzteres auswechseln (Bocard's Ofen).

Die Holzkohlencupoloöfen erfordern pro Minute 250 bis 400 Cbf., die Kohkscupoloöfen 400 bis 700 Cbf. Wind von minderer Pressung, als beim Eisenhohofen, damit derselbe nicht im Ofenschacht in die Höhe steigt und eine Verbrennung der Kohlen in den oberen Schachttheilen herbeiführt. Es sind deshalb die Düsen gewöhnlich bei Cupoloöfen weiter als bei Eisenhohöfen. Holzkohlencupoloöfen erfordern eine stärkere Windpressung (9 Linien bis 2 Zoll Quecksilber) als Kohksöfen (4 bis 8 Linien), also auch engere Düsen, weil in ersteren bei niedrigeter Pressung nie ein hitziges Eisen erfolgt. Dies hat seinen Grund darin, daß eine viel größere Quantität Holzkohlen in gegebener Zeit, also schneller zerstört werden muß, um die hinreichende Hitze zu entwickeln, welche beim Kohkscupoloofen schon aus einer geringeren Menge Kohks bei minderer Pressung erfolgt. Die Formen der Cupoloöfen sind 3 bis 8 Zoll, die der Holzkohlenöfen nur 2 bis 4 Zoll weit; letztere verlangen kräftigere Gebläse, meist Cylindergebläse, während für Kohksöfen häufig Ventilatoren ausreichen.

Erhitzte Luft hat, wie beim Eisenhohofenbetrieb, eine Brennmaterialersparung ($1/3$ bis $1/2$ gegen früher), eine vermehrte Production, einen geringeren Schmelzabgang (etwa 5 Proc., statt früher 9 bis 10 Proc.) und einen besseren Schmelzgang herbeigeführt. Eisen und Schlacke sind hitziger und es bilden sich weniger leicht Ansätze als bei kaltem Wind. Man erhitzt den Wind meist nicht höher, als bis 200° C. Kohkscupoloöfen erhalten seltener Winderhitzungsapparate, weil die durch heißen Wind erzeugte Temperatur leicht zu hoch werden würde, die Schmelzungen nur kurze Dauer haben und der Winderhitzungsapparat dabei nicht in die gehörige Wirksamkeit kommt, auch bei dem öfteren Wechsel von Hitze und Abkühlung stark leidet.

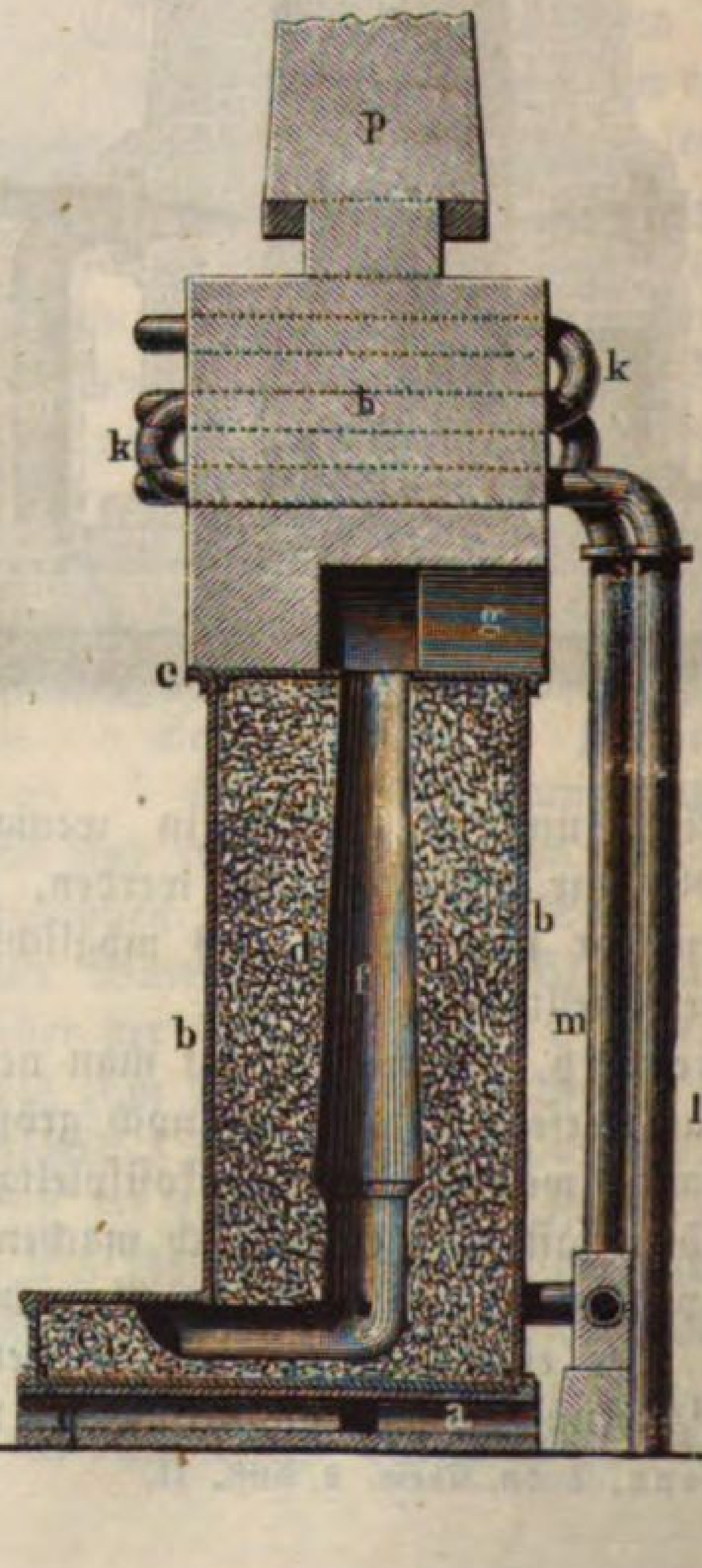
Die meist über oder neben der Gicht gelegenen und von der Gichtflamme erhitzten Winderhitzungsapparate bestehen entweder aus einem System communicirender horizontaler (Fig. 479 und 480) oder verticaler

Fig. 479.



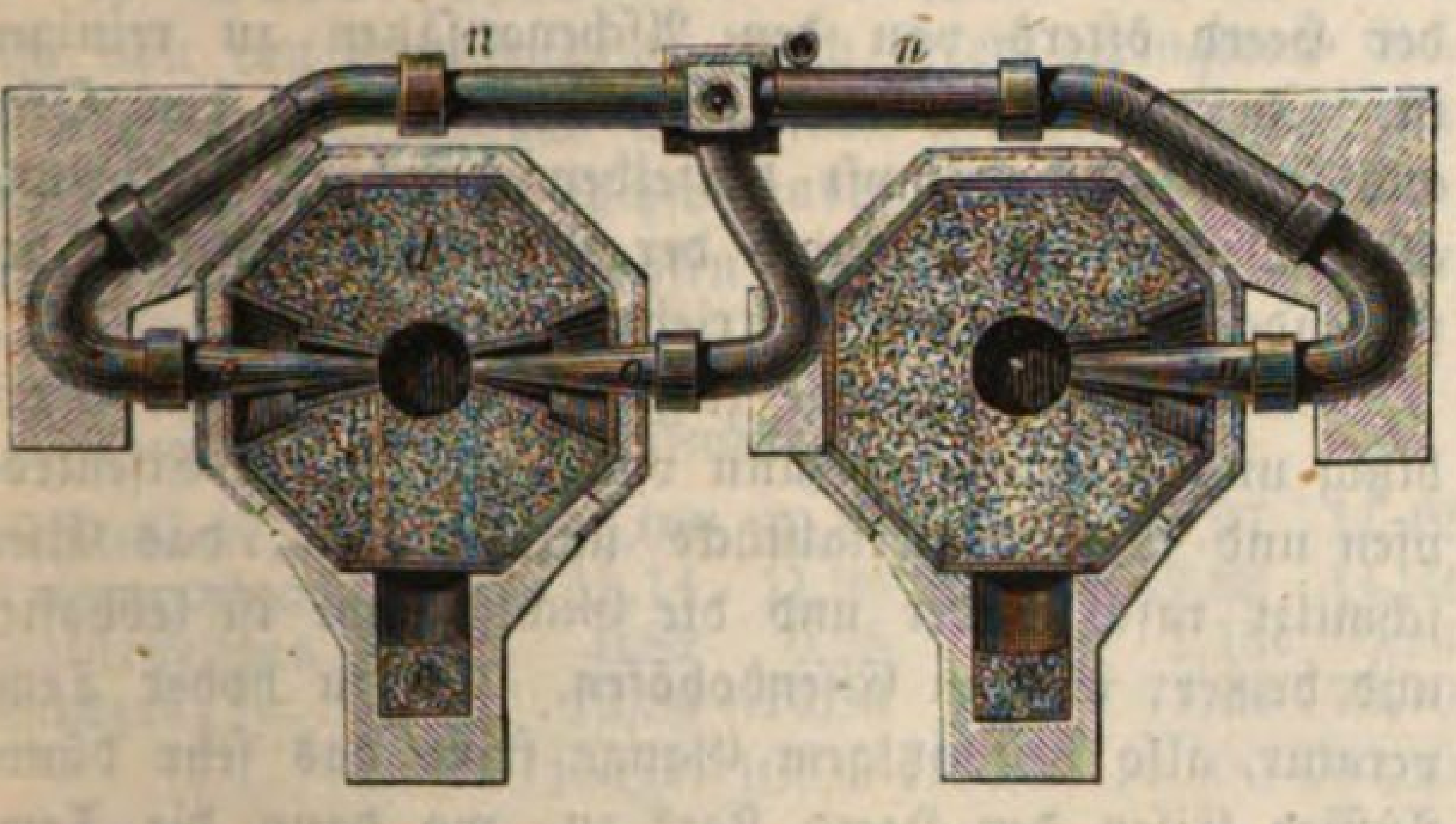
Röhren (Fig. 482). Die Fig. 479 bis 481 stellen einen Harzer Holzkohlencupoloofen dar. *a* ge-

Fig. 480.



mauertes Fundament von 1 Fuß Höhe mit einem Kreuzabzug *q* und aufgelegter achtseitiger Bodenplatte aus Gußeisen, in deren Mitte eine Oeffnung von 10 Zoll Durchmesser zur Abführung der Feuchtigkeit. *b* gußeiserne, 3/4 Zoll starke Platten, von 2 Fuß 3 Zoll Breite, zu

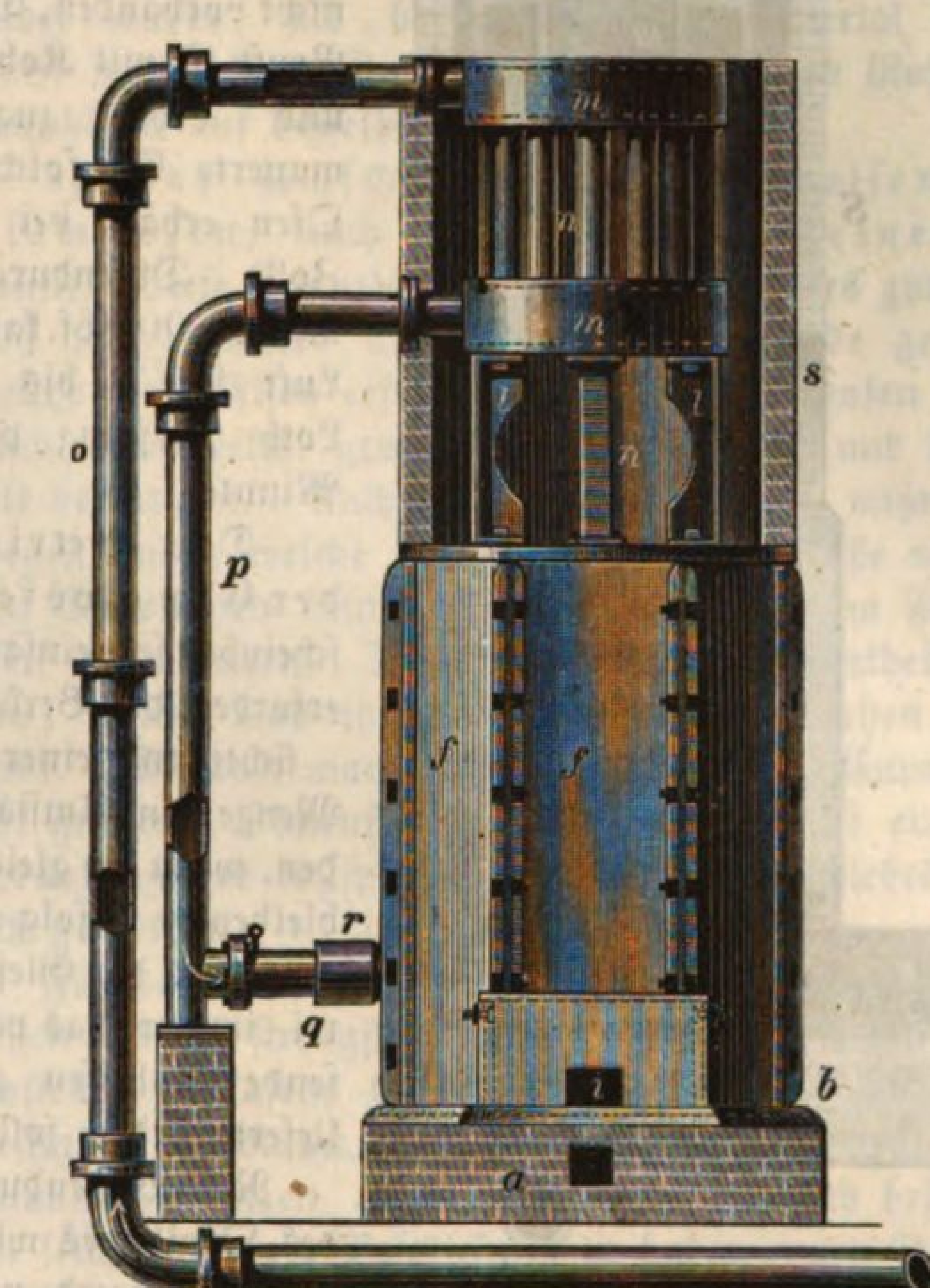
Fig. 481.

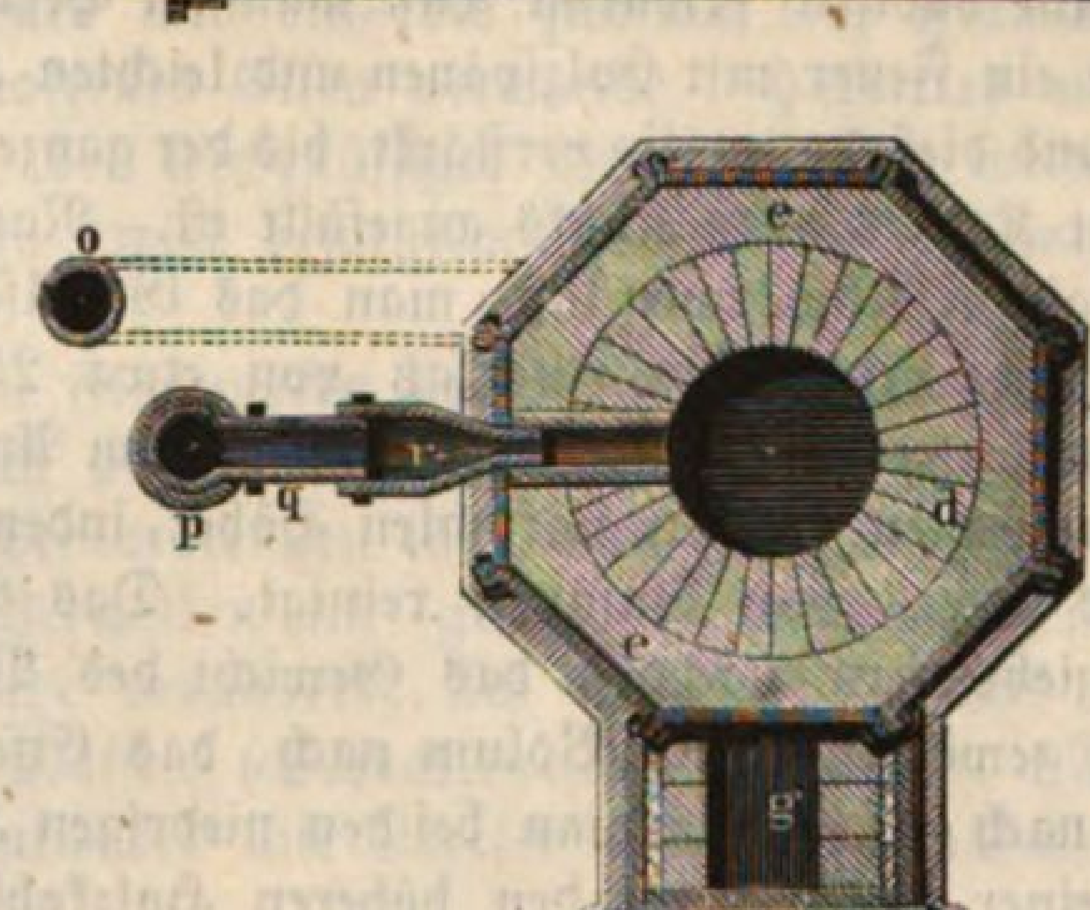


einem achtseitigen Prisma zusammengefügt, durch schmiedeeiserne Reife zusammengehalten, auf der Bodenplatte in Falzen ruhend und oben durch eine mit Falzen versehene Deckplatte verbunden. Letztere, aus zwei Theilen bestehend, hat eine 14 Zoll weite Oeffnung zum Aufgeben. Durchmesser des Mantels im Lichten 5 Fuß 4 Zoll. *d* Masse, aus 1 Th. frischem und 2 Th. gebranntem Thon bestehend, schichtenweise um ein Modell festgestampft. *e* Vorheerd aus Masse gestampft und mit Eisenplatten umgeben, 1 Fuß tief, 1 Fuß 3 Zoll breit und 3 Fuß 1 Zoll lang mit 4 Zoll weiter Abstichöffnung. *f* der Ofenschacht, in der Formgegend 1 Fuß 3 Zoll, unten an der Rast 1 Fuß 4 Zoll, im Kohlensack 2 Fuß, an der Gicht 1 Fuß 2 Zoll weit. Höhe von der Bodenplatte bis zur Gichtplatte 12 Fuß 3 Zoll. Höhe des Schachtes von der Rast an 9 Fuß. Höhe der Form über dem Boden 11 Zoll. *g* Aufgebeöffnung, 1 Fuß 8 Zoll hoch. *h* Winderhitzungsapparat, ein gemauerter Kasten von 6 Fuß Breite, 5 Fuß 9 Zoll Länge und 5 Fuß Höhe, in welchem die communicirenden gußeisernen Röhren *k* von 8 Fuß Durchmesser von der Gichtflamme umspielt werden. *l* Röhre zur Zuleitung der kalten Luft, von der Hüttensohle bis zum Apparat 15 Fuß 9 Zoll lang und 8 Zoll weit. *m* Röhre zur Ableitung der erhitzten Luft. *n* horizontales Windleitungsrohr. *o* Düsen. *p* Esse. Der Ofen erhält bei 2 Zoll 9 Linien Düsendurchmesser und 31 bis 33 Loth Pressung 395 bis 425 Cubikfuß Luft von 130 bis 160° R. zugeführt. Dabei braucht man auf 100 Pfd. Roheisen etwa 72,3 Pfd. Holzkohlen bei einem Eisenabgang von 4,06 Proc., der sich aber bei weiterer Erhöhung der Windtemperatur vermindern läßt.

Der in Fig. 482 und 483 abgebildete Cupoloofen ist für Kohksfeuerung eingerichtet. *a* gemauertes Fundament mit Abzugscanälen. *b* eiserne Sohlplatte. *c* feuerfester Sandheerd. *d* Kernschacht, aus feuerfesten Steinen bestehend. *e* Rauhgemäuer. *f* Umfassung aus gußeisernen Platten, welche durch Schraubenverbindung zusammengesetzt sind. *g* Schöpfheerd, 12 Zoll breit, 14 1/2 Zoll lang und 10 Zoll tief. *h* Ofenschacht, 6 Fuß hoch, oben 18 Zoll, unter der Form 20 Zoll weit. Die Form liegt 15 1/2 Zoll über der Sohle. *i* Abstich. *k* der über der Gicht auf drei gußeisernen 2 Fuß 1 Zoll hohen Füßen *l* ruhende Winderhitzungsapparat, bestehend aus einem oberen und unteren hohlen Ringe *m*, welche beide durch 12 Stück 21 Zoll hohe und 3 Zoll weite Röhren *n* mittelst Schrauben verbunden sind. Der Ring ist im Lichten 7 Zoll weit

Fig. 482.



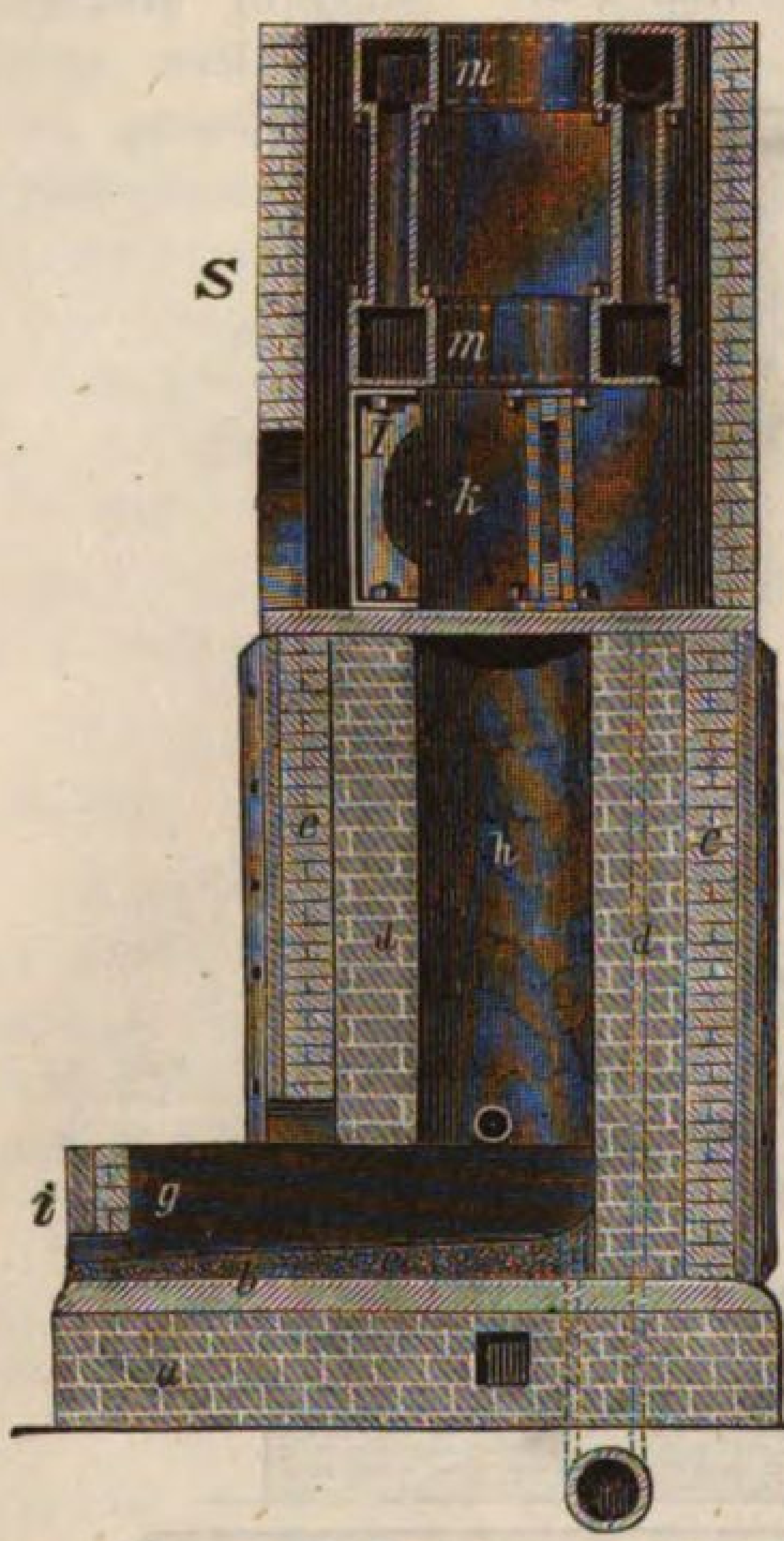


und 7 Zoll hoch, im Ganzen 8 1/2 Zoll. Durch 12 Scheidewände sind in den Ringen eben so viele Abtheilungen hergestellt. Der durch das fünfzöllige Rohr *o* eintretende kalte Wind circulirt in dem Apparat, erhitzt sich und gelangt durch *p* in den Ofen. Mit dem Windleitungsrohr *p* ist ein Ansatzstück *q* verbunden, welches vorn am Ende einen halbrunden, 1/2 Zoll hohen, sauber abgedrehten Ring enthält. Ueber diesen wird die ebenfalls genau ausgebohrte und abgeschmirgelte gußeiserne Düse *r* geschoben. Bei 2 Zoll Düsendurchmesser und 20 bis 21 Linien Pressung erhält der Ofen gegen 550 Cbf. Luft von bis 230° R. Zum Zusammenhalten der Gichtflamme ist der Winderhitzungsapparat mit einem gemauerten Mantel *s* umgeben, der durch umgelegte eiserne Reifen und Schienen zusammengehalten

wird. Derselbe enthält die 15 Zoll hohe Oeffnung *t* zum Aufgeben.

Die auf den Harzer Eisenhütten vorhandenen Kohkscupoloöfen haben bei 7 Fuß Höhe 2 Fuß Durchmesser am Boden und 2 Fuß 2 Zoll Durchmesser im Kohlensack. Ein Vorheerd ist nicht vorhanden. Die Brust ist mit Kohks und Lehm zugemauert. Ein solcher Ofen erhält bei 5 Zoll Düsendurchmesser 600 Cbf. kalte Luft bei 5 bis 6 Loth Pressung pro Minute.

Fig. 483.



Der Betrieb der Cupoloöfen, scheinbar sehr einfach, erfordert die Berücksichtigung einer Menge von Umständen, wenn ein gleichbleibender Erfolg erzielt und der Gießerei immer das passende Roheisen geliefert werden soll.

Nach Vollendung des Ofenbaues wird der Apparat dadurch erwärmt, daß man im Heerde und Vorheerde ein Feuer mit Holzspänen und leichten Kohlen anmacht und dieses allmälig verstärkt, bis der ganze Ofenschacht mit Kohlen oder Kohks angefüllt ist. Nach ein- bis zweitägigem Abwärmen läßt man das Gebläse langsam an, giebt den ersten Eisensatz von etwa 25 Pfd. und erhöht diesen allmälig unter gleichzeitigem Aufgeben von Kohlengichten bis zur normalen Höhe, indem man den Heerd öfters von Ansätzen reinigt. Das Brennmaterial giebt man, nachdem das Gewicht des Volums bestimmt, gewöhnlich dem Volum nach, das Eisen dem Gewichte nach auf, indem man bei den niedrigen Kohksöfen auf einer Treppe, bei den höheren Holzkohlenöfen auf einem eigenen Gerüste zur Gicht gelangt. Den Brennmaterialsatz nimmt man gewöhnlich constant an und verändert je nach dem derzeitigen Ofengange den Eisensatz. Auf eine Holzkohlengicht von 20 bis 30 Pfd. setzt man 80 bis 110 Pfd. Eisen; auf 25 bis 50 Pfd. Kohks 200 bis 400 Pfd. Eisen.

Bei Anwendung von Kohks setzt man zur Verschlackung der erdigen Bestandtheile der Asche, sowie des am Roheisen anhängenden Sandes zweckmäßig bis 5 Proc. Kalk zu und bringt dann der Düse gegenüber ein Schlackenloch im Niveau derselben an oder läßt dieselbe aus dem Vorheerd abfließen.

Je nachdem das umgeschmolzene Roheisen Neigung hat, weiß oder zu graphitreich zu werden, bricht man an Eisen ab oder legt daran zu und verändert Windmenge und Temperatur.

Die sonstigen Arbeiten beim Cupoloofenbetrieb bestehen im Abstechen oder Ausschöpfen des Eisens, Entfernung der Schlacke, Reinigen der Form und des Heerdes, Verstärkung oder Verminderung der Windmenge ꝛc.

Das Schmelzen geschieht gewöhnlich nur am Tage, bei Kohkshohöfen zuweilen nur mehrere Stunden, weil der Heerd öfters von den Aschenansätzen zu reinigen ist. In ersterem Falle bläst man entweder den Ofen aus oder man dämpft denselben durch Verschließung aller Oeffnungen während der Nacht und beginnt am folgenden Morgen den Betrieb wieder.

Bei gutem Ofengange zeigt sich das Eisen im Heerd hitzig und gaar, man kann vor den Formen Eisentropfen und Brennmaterialstücke unterscheiden, das Eisen schmilzt rasch nieder und die Gichtflamme ist lebhafter und heißer, als bei Eisenhohöfen. Bei zu hoher Temperatur, also bei hitzigem Gange frißt das sehr dünnflüssige Eisen den Heerd stark an, wo dann die Temperatur zu vermindern, auch wohl eingeschmolzenes Roheisen oder Brandeisen in den Heerd gebracht wird. Fehlt es an Temperatur, wird der Ofengang matt, so entsteht dickflüssiges, zum Weißwerden geneigtes Eisen, an der Form bilden sich Ansätze und die Gichtflamme wird träger. Man bricht dann an Eisen ab oder erhöht die Windtemperatur, reinigt Formen und Heerd öfters von Ansätzen und hält den Vorheerd stets mit glühenden Kohlen bedeckt. Das Roheisen wird entweder aus dem Vorheerd ausgeschöpft oder von Zeit zu Zeit abgestochen.

Man producirt in einem Kohksofen in einer Schmelzzeit von durchschnittlich 5 bis 6 Stunden 68 bis 70 Ctnr. Die Production variirt aber bedeutend je nach der Beschaffenheit des Roheisens und des Brennmaterials, nach der Größe der Oefen, nach der Anwendung von erhitztem oder kaltem Wind ꝛc. Danach ist auch theilweise der Eisenabgang verändert, er beträgt 2 bis 6 Proc., kann aber auf 12 Proc. und mehr steigen, wenn z. B. am Roheisen viel Sand oder Eisenhohofenschlacke (Wascheisen) haftet.

Zu Gleiwitz in Oberschlesien setzte man im Jahre 1856 in einem Schmelzen durchschnittlich 60,9 Gichten à 2,7 Ctnr. Roheisen und 2,27 Ctnr. Kohks durch. Man erhielt an Gußwaaren 56,28 Proc., an Eingüssen, Ausschuß ꝛc. 36,72 Proc. bei 7 Proc. Schmelzabgang und einem Kohksverbrauch von 11,81 Tonnen auf 100 Ctnr.

Zu Torgelow verbrauchte man auf 100 Pfd. Gußwaaren 111,8 Pfd. Roheisen und 0,54 Scheffel oder 25,4 Pfd. Kohks.

Es resultiren beim Cupoloofenbetrieb folgende Producte:

a) Umgeschmolzenes Roheisen. Dasselbe pflegt feinkörniger, gleichmäßig dichter und fester zu sein, als das Eisen vom Hohofen.

b) Schlacken, welche durch die Asche des Brennmaterials, durch am Roheisen anhaftenden Sand oder Eisenhohofenschlacke, durch einen Zuschlag von Kalk, durch Wegfressen des Ofengemäuers ꝛc. entstehen. Eine bei Kalkzuschlag entstandene, in langen gelben tetragonalen Prismen nach Humboldtilith krystallisirte Cupoloofenschlacke enthielt:

Kieselsäure	45,59
Thonerde	11,88
Kalkerde	38,20
Eisenoxydul	1,11
Manganoxydul	0,91
Schwefelcalcium	1,76
	99,45

c) Cupoloofengase. Dieselben unterscheiden sich von den Hohofengasen durch ihren geringeren Gehalt an Kohlenoxydgas und einen größeren Gehalt an Kohlensäure, wie die nachfolgenden Analysen von Gasen aus einem Kohkscupoloofen zu Clerval und Vienne nach Ebelmen ergeben:

	Clerval. a.	Clerval. b.	Vienne. a.	Vienne. b.	Vienne. c.
Kohlensäure	11,08	12,11	14,25	9,27	11,42
Kohlenoxydgas	15,14	11,98	9,73	17,82	14,92
Wasserstoffgas	0,82	0,95	0,38	1,15	0,96
Stickgas	72,96	74,96	75,64	71,76	72,70
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Während beim Eisenhohofen die vor der Form gebildete Kohlensäure oben im Gestell schon zu Kohlenoxydgas vollständig reducirt ist, findet eine solche Reduction im Cupoloofen überall nur theilweise Statt, was daher zu rühren scheint, daß die Temperatur des Brennmaterials im Hohofen weit höher ist als die im Cupoloofen. Der Nutzeffect des Brennmaterials würde dann im Cupoloofen am größten sein, wenn sich nur Kohlensäure allein bildete, da bei der Erzeugung von Kohlenoxydgas durch Reduction der Kohlensäure eine Bindung latenter Wärme und somit ein Brennmaterialverlust erfolgt. Da nun Holzkohlen wegen ihrer größeren Porosität die Kohlensäure leichter zu Kohlenoxydgas reduciren als Kohks, so erklärt sich daraus der Umstand, daß man zum Umschmelzen derselben Menge Roheisen mehr Holzkohlen verbraucht als Kohks, während dies beim Eisenhohofen der umgekehrte Fall ist. Ferner geht hieraus hervor, daß die Cupoloofengase bei Holzkohlen mehr Kohlenoxydgas enthalten müssen, als die Gase aus Kohkscupoloöfen. Bei Holzkohlencupoloöfen wird die Temperatur auf die ganze Schachthöhe des Cupoloofens geringer, die Wärmemenge jedoch, welche in den Gasen latent fortgeführt wird, weit beträchtlicher sein. Ebelmen berechnet die latente Wärme in den Gasen auf 46 Proc. derjenigen, welche das Brennmaterial bei vollständiger Verbrennung entwickelt. Dazu kommt noch die bis 600° und darüber steigende freie Wärme der Gase bei ihrem Austritt im Betrage von etwa 18 Proc., so daß der Gesammtverlust demnach 64 Proc. der durch das Brennmaterial erzeugten Wärme betragen kann.

Die Anwendung der Cupoloofengase zum Erhitzen anderer Körper geschieht weniger durch Verbrennung des darin enthaltenen Kohlenoxydgases, als durch die freie Wärme, mit welcher die Gase aus der Gicht treten.

Man hat versucht, die Gase aus einem Kohkscupoloofen zum Umschmelzen von Roheisen in einem Flammofen zu benutzen; der Versuch gab aber kein günstiges Resultat wegen des geringen Gehalts an brennbaren Gasen und zu variabler Zusammensetzung der Gichtgase.

Man bedient sich derselben meist zur Erhitzung der Gebläseluft über der Gicht der Cupoloöfen und zur Dampfkesselheizung. Versuche, die Gase wieder in den Cupoloofen zu führen und die darin enthaltene Hitze nutzbar zu machen, ergaben allerdings eine Brennmaterialersparung, aber das Eisen wurde dickflüssig. Den Grund von diesem Verhalten hat man darin gesucht, daß vor der Form eine größere Menge Kohlensäure gebildet wurde, als bei festem Brennmaterial allein. Diese wirkte beim Niedergange des flüssigen Roheisens entkohlend auf dasselbe ein.

3) Das Umschmelzen des Roheisens in Flammöfen, auch wohl Reinen, Feinen genannt. Diese Schmelzmethode wird besonders zum Abguß sehr schwerer und großer Gegenstände gewählt, welche mehr Eisen erfordern, als ein Cupoloofen halten kann, und welche große Dichtigkeit, Härte und Festigkeit verlangen. Auch beim Hohofenguß ꝛc. mißrathene Gegenstände, welche man wegen ihrer Größe nicht in den Cupoloofen bringen kann, lassen sich im Flammofen umschmelzen. Dieser Betrieb ist am vortheilhaftesten, wenn man ihn ununterbrochen fortgehen lassen kann. Seitdem man, z. B. in Schlesien, Cupoloöfen mit größeren Dimensionen hergestellt hat, ist eine Beschränkung des kostspieligeren Flammofenbetriebes möglich geworden.

Für das Umschmelzen in Flammöfen eignet sich am besten das bei strengflüssiger Beschickung in engen hohen Gestellen erblasene Eisen, wenn es nicht auf große Festigkeit ankommt. Ist diese erforderlich, z. B. bei Kanonen, Walzen, Kolbenröhren ꝛc., so wird besser ein bei leichtflüssigerer Beschickung in hohen engen Gestellen erblasenes und ein- bis zweimal im Flammofen umgeschmolzenes Eisen verwandt. Halbirtes und graues Eisen, bei leichtflüssiger Beschickung in weitem Gestell erblasen, wird beim Umschmelzen im Flammofen leicht weiß.

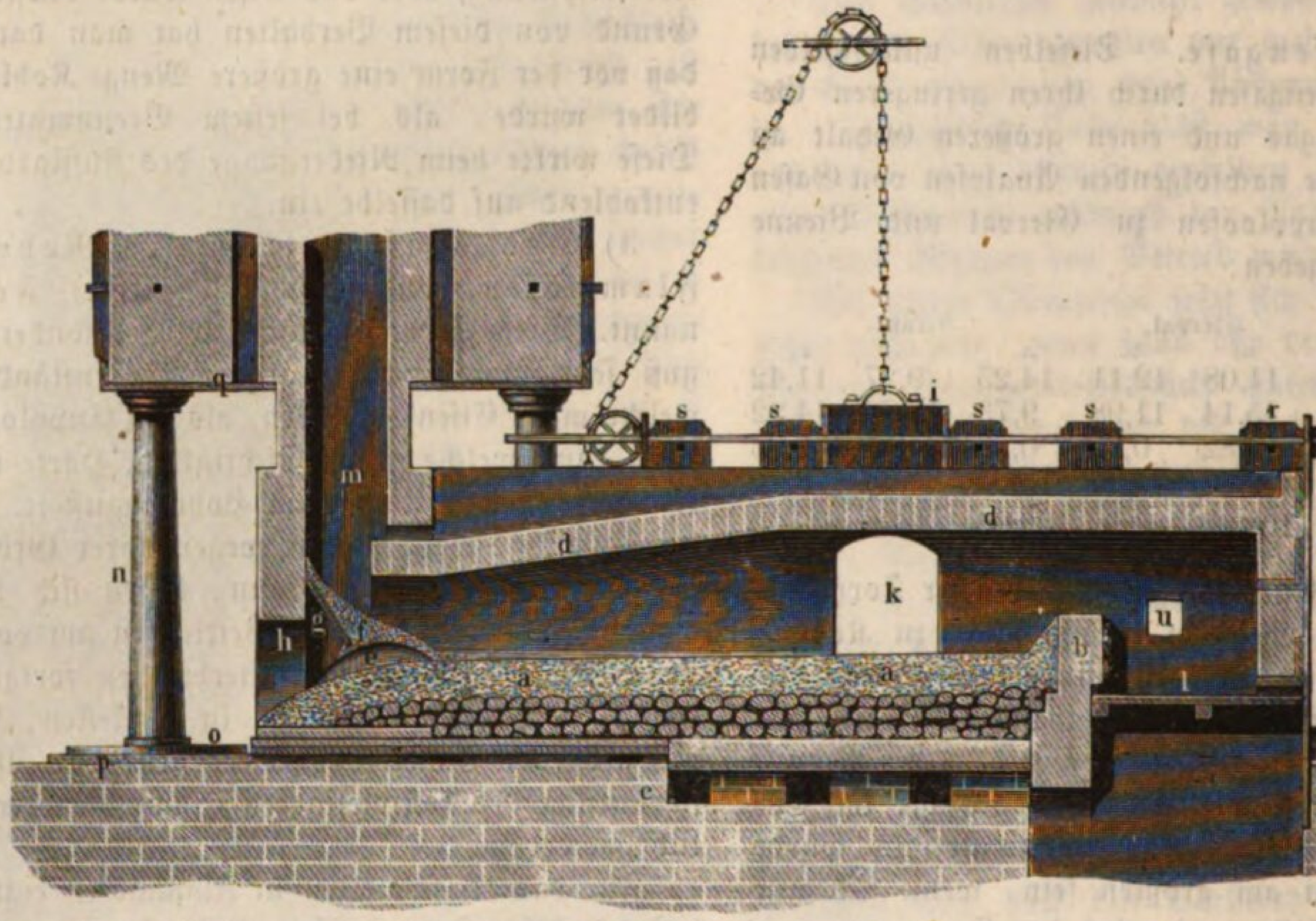
Die Flammöfen müssen solche Dimensionen haben, daß sich darin in kürzester Zeit eine sehr hohe Temperatur hervorbringen läßt, weil sich das Eisen bei längerem Verweilen im glühenden aber ungeschmolzenen Zustande verändert, sich leicht oxydirt und unschmelzbare Massen (Schaaleneisen) hinterläßt. Die Oefen sind entweder mit directer oder mit Gasfeuerung vorgerichtet.

Soll das Eisen beim Umschmelzen möglichst wenig verändert werden, so giebt man dem Ofenheerd eine Neigung von dem Fuchs nach der Feuerbrücke zu (Fig. 486), wo es dann mehr gegen die Einwirkung der oxydirenden Flamme geschützt ist (Staffordshireofen). Soll dagegen eine oxydirende Wirkung zur Reinigung des Roheisens ausgeübt werden, so erhält der Heerd mehr oder weniger Neigung von der Feuerbrücke nach dem Fuchs zu (Fig. 484 und 485).

Bei einem Ofen mit directer Feuerung (Fig. 484 und 485) ruht der aus einem Gemenge von Quarzsand und feuerfestem Thon und von Quarzsand allein auf einer Unterlage von Schlacken geschlagene Heerd *a* von etwa 1 Fuß 7 Zoll Dicke an der Feuerbrücke *b* und 1 Fuß 4 Zoll Dicke an der Fuchsbrücke entweder auf eisernen Platten oder auf Mauerwerk *c* mit Ab-

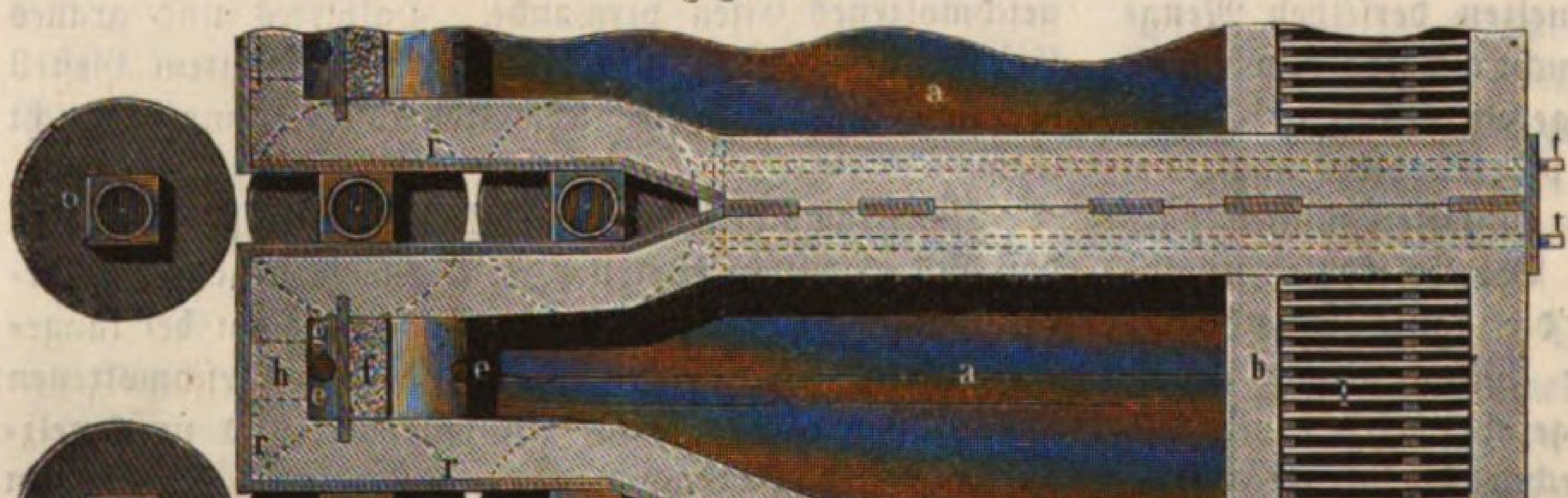
zügen, oder auf einem Gewölbe. Der Heerd ist an der Feuerbrücke 3 Fuß 10 Zoll breit und verengt sich zuerst auf 1 Fuß 11 Zoll und am Fuchs auf 1 Fuß 7 Zoll mit den entsprechenden Längen von 7 Fuß 11 Zoll bis zur ersten 1 Fuß 11 Zoll langen Böschung an der Hinterseite, von da bis zum Fuchs auf 2 Fuß 4 Zoll Länge. Das aus feuerfestem Material hergestellte Gewölbe *d* senkt sich in der Nähe des Fuchses bedeutend

Fig. 484.



nach dem Heerde zu, um dort die Hitze zu concentriren. Das Gewölbe liegt 1 Fuß hoch über der Feuerbrücke, 2 Fuß hoch hinter derselben über dem Sandheerd und am Fuchs 1 Fuß 4 Zoll hoch.

Fig. 485.



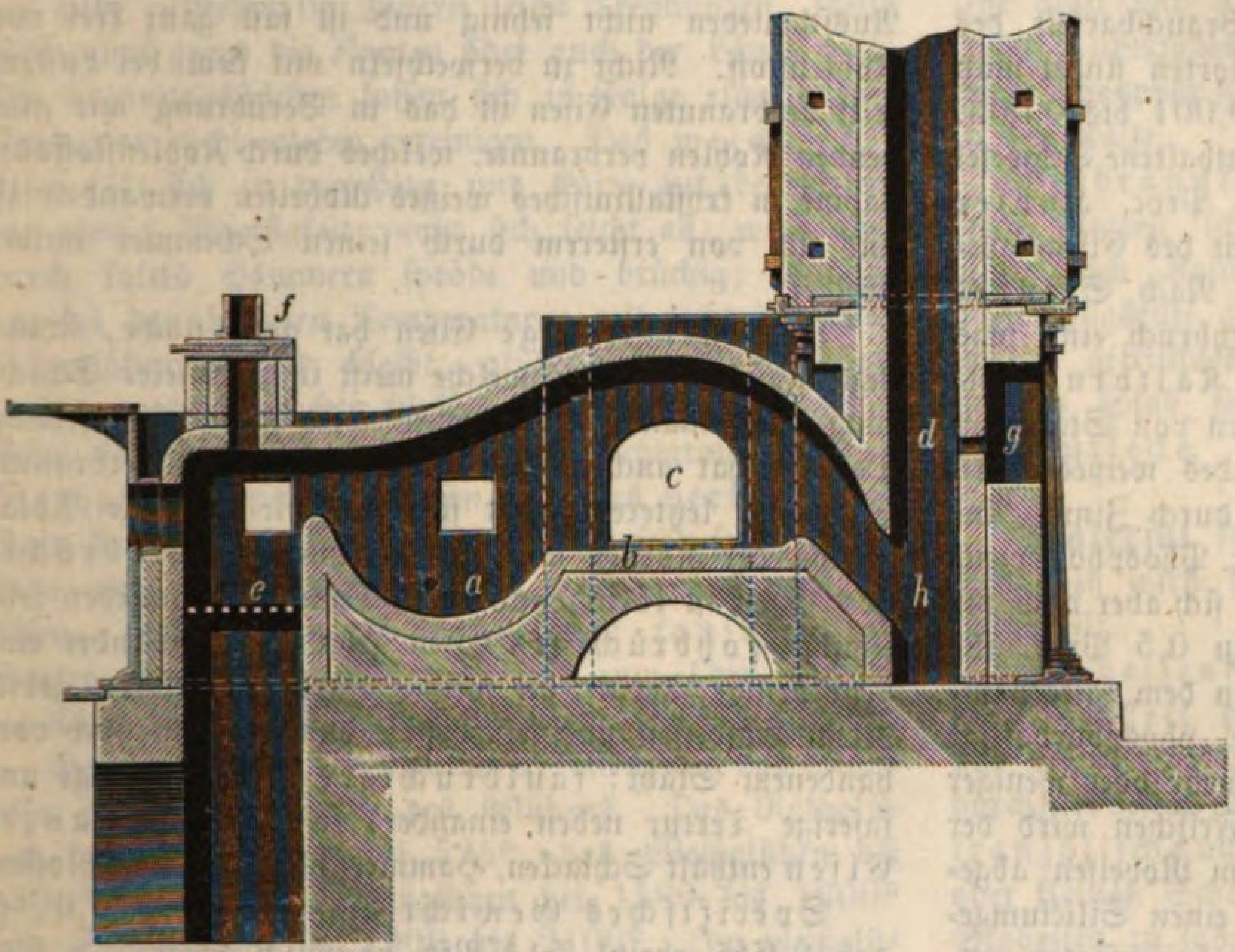
Der geneigte Heerd ist entweder am tiefsten Punkte mit einem Sumpfe versehen, aus welchem das Eisen ausgeschöpft werden kann, oder hat meist eine Stichöffnung *e* in einem Sanddamme *f*, welcher sich gegen die gußeiserne Platte *g* lehnt. Durch die 2 Fuß 3 Zoll hohe Oeffnung *h* gelangt man zum Stich. Durch die 1 Fuß 11 Zoll weite, 2 Fuß 4 Zoll hohe und mit einem Schieber *i* verschließbare Oeffnung *k* wird das Eisen eingesetzt. Die Lage des 3 Fuß 2 Zoll langen und 3 Fuß 10 Zoll breiten Rostes *l* muß der Luft ungehinderten Zutritt gestatten, weshalb man solche Oefen nicht selten ganz im Freien erbaut. Das Gewölbe *d* liegt 2 Fuß 6 Zoll über dem Rost, auf welchen das Brennmaterial durch das 8 Zoll im Quadrat haltende Schürloch *u* eingeworfen wird.

Die 1 Fuß 6 Zoll weite Esse *m* ruht auf Säulen *n* mit Fußplatten *o*, mit Sohlplatten *p* und mit aufgelegten Tragplatten *q*. Der Ofen nebst Esse wird zusammengehalten durch gußeiserne Platten *r*, durch gußeiserne Ankerplatten *s* und durch Anker *t*. *u* Schürloch. Statt der Esse, deren Zug von Witterungsverhältnissen abhängt und davon wieder der Kohlenverbrauch und Roheisenabgang, bedient man sich auch wohl eines Ventilatorgebläses, welches die verbrannten Gase aus einer niedrigen Esse wegsaugt und in die Luft führt.

Ein Staffordshireofen zu Mariazell hat nachstehende Einrichtung (Fig. 486): *a* Sumpf, aus feuerfester Masse und Kohlenstaub geschlagen. *b* Einsatzheerd oder Bühne aus noch feuerfesterem Material. *c* Einsatzthür. *d* Esse. *e* Feuerungsraum. *f* Schüröffnung für Holz mit Schieberverschluß. *g* Spähheloch zur Beobachtung der Temperatur. *h* Fuchs. *k* Arbeitsöffnung. Der Stich liegt am tiefsten Punkte des Sumpfes *a*. In Oberschlesien hat man Gasöfen (Eck'sche Weißöfen) eingerichtet, bei denen man die Oxydation behuf Reinigung des Roheisens durch Zuführung von Gebläseluft befördert. Solche Oefen werden auch zur Vorbereitung des Roheisens behuf des Frischens angewandt und soll später von deren Einrichtung die Rede sein.

Das in solchen Oefen angewandte **Brennmaterial** ist meist **Steinkohle**, seltener **Holz**, **Torf** und **Braunkohle**. Auf 100 Pfd. Roheisen gehen zum Umschmelzen 40 bis 80 Pfd. Steinkohlen, 70 bis 100

Fig. 486.



Pfd. Braunkohlen, 15 bis 16 Cbf. Torf und 6 bis 7 Cbf. Holz. Beim **Betrieb der Flammöfen** setzt man das Roheisen entweder namentlich bei großen Stücken in den kalten Ofen ein oder, zur Ersparung von Brennmaterial, gleich in den glühenden Ofen, indem man die Stücke so legt, daß der Flamme der Durchgang gestattet wird, kleinere und leichtflüssigere Brocken kommen zu unterst, gröbere und strengflüssigere zu oberst.

Bei geschlossener Eintrageöffnung schmilzt man das Eisen auf dem vorher vorsichtig eingebrannten Sandheerd unter öfterem Schüren möglichst schnell ein, weil sich um so mehr Schaaleneisen bildet, je langsamer das Schmelzen erfolgt. Ist das Eisen (30 bis 40 Ctnr.) in $3^1/_2$ bis 4 Stunden flüssig geworden, nachdem es mit einem Haken zuweilen durchgerührt worden und die einzelnen noch darin befindlichen Brocken vom Heerde losgehoben und zertheilt sind, so sticht man, wenn Schöpfproben auf dem Bruche die richtige Qualität ergeben, es bei geschlossener Essenklappe ab, räumt das Schaaleneisen aus, ebnet den Heerd und besetzt den Ofen von Neuem.

Der Eisenverlust beträgt je nach der Beschaffenheit des Roheisens ꝛc. 3 bis 12 Proc.

In **Gleiwitz** verbrauchte man im gewöhnlichen Flammofen auf 100 Ctnr. Roheisen zum Walzenguß 13,3 bis 13,82 Tonnen Steinkohlen bei 6,5 bis 10 Proc. Eisenverlust; im Gasflammofen 8,34 Tonnen Steinkohlen bei 5,13 Proc. Eisenabgang.

In der königlichen Eisengießerei zu **Berlin** beträgt der Eisenabgang 11,98 Proc. und der Steinkohlenverbrauch 1,1 Scheffel auf 1 Ctnr. Gußwaaren.

Zur **Sayner Hütte** brachte man im Jahre 1856 an Gußwaaren 78,56 Proc. und an Brucheisen 21,44 Proc. aus. Der Schmelzabgang betrug 8,01 Proc. und der Steinkohlenverbrauch auf 100 Ctnr. eingeschmolzenes Roheisen 94,21 Pfd.

Zu **Mariazell** werden aus Flammöfen, welche man mit gedörrtem Föhrenholze heizt, Geschütze gegossen. Heerd, Gewölbe, Ofenwandungen, Feuerbrücke, Fuchs und der untere Theil der Esse werden aus Wiener Porzellanziegeln zugestellt. Der Schmelzheerd, aus einem Gemenge von 2 Th. Sand und gemahlenen rohen Gestellsteinen, 2 Th. feinem Kohlenstaub und 1 Th. Lehm hergestellt, wird mit Holzfeuerung ausgewärmt und getrocknet. Man setzt 75 Ctnr. Geschützflossen von kaltem Winde, à Flosse zu 6 bis 12 Ctnr., vor die Feuerbrücke auf eigene feuerfeste Ziegel (Einsatzziegel), verschließt alle Oeffnungen und beginnt die Feuerung. Man schürt mit dem gedachten Föhrenholz in sehr kurzen Zwischenräumen, beobachtet durch ein an der Abstichseite angebrachtes Spähloch den Schmelzgang und schreitet nach etwa $5^1/_2$ Stunden, wenn Schmelzung eingetreten und Probe genommen ist, zum Abstich, indem das Eisen mittelst mit Lehm ausgeschlagener Rinnen und eiserner Sammelkasten rasch in die Form abgelassen wird. Nach beendigter Campagne werden alle Oeffnungen aufgemacht und nach erfolgter Abkühlung des Ofens alle Rückstände vom Heerde entfernt.

Man bringt 92 Proc. Gußwaaren aus und verbraucht pro Ctnr. Waare 8,64 Wiener Cbf. Holz. Das Dörren desselben geschieht in gewölbten Kammern, welche ein System von liegenden gußeisernen Röhren von ovalem Querschnitt enthalten, und zwar 20 Klafter à 108 Cbf. in 70 bis 80 Stunden mit einem Aufwand von 4 Klafter Brennholz. Das Holz wird dabei in vollkommen trocknen, braungelben Zustand versetzt.

Das Neueste über Eisengießerei findet sich von C. F. Dürre in Nr. 1 der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung vom Jahre 1865.

Stabeisenbereitung. — **Eigenschaften des Stabeisens.** Das **Stabeisen**, **Schmiedeeisen** oder **Frischeisen** unterscheidet sich von dem Roheisen durch seinen geringeren, 0,1 bis 0,5 Proc. betragenden Kohlenstoffgehalt, seine Schweißbarkeit, Streckbarkeit, größere Weichheit und größere Strengflüssigkeit.

Farbe auf dem Bruche weiß bis grau mit mehr oder weniger starkem Glanze. Gutes Eisen wird charakterisirt durch helle Farbe mit schwachem Glanze oder durch lichtgraue Farbe mit starkem Glanze.

Dunkle Farbe und schwacher Glanz deuten auf ein in der Hitze brüchiges (**rothbrüchiges**) und bei sehr geringem Glanze auf ein mürbes, **faulbrüchiges** oder **rohgefrischtes** Eisen, sowie helle Farbe und starker Glanz auf ein in der Kälte leichtspringendes,

kaltbrüchiges oder auch *verbranntes* Eisen, in welch letzterem Falle die Farbe bei politurähnlichem Glanze und grobkörnigem, fast krystallinischem Bruch ins Bläulichweiße übergeht. *Rothbruch* entsteht durch einen geringen Schwefelgehalt von einigen tausend Theilen, seltener durch Kupfer. Nach *Karsten* ist 0,01 Proc. Schwefel die Grenze für die Brauchbarkeit des Eisens; in den gewöhnlichen Stabeisensorten findet man höchstens 0,008 Proc., in den besten 0,001 bis 0,003. Beim Frischen wird der im Roheisen enthaltene Schwefel nur zum Theil abgeschieden. 0,286 Proc. *Kupfer* vermindern nach *Karsten* die Festigkeit des Eisens wenig, wohl aber die Schweißbarkeit. Nach *Stengel* tritt erst bei 0,44 Proc. Kupfer Rothbruch ein, was aber nicht als Norm anzunehmen ist. *Kaltbruch* entsteht entweder durch zu kaltes Hämmern von Stabeisen, welches dann ein feines stark glänzendes weißes Korn erhält, oder durch Phosphor, seltener durch Zinn, Antimon und Arsen; 0,25 bis 0,30 Proc. Phosphor erzeugen schon Kaltbruch, solches Eisen läßt sich aber noch für viele Zwecke verwenden, selbst bis zu 0,5 Proc. für manche Zwecke. Zum Unterschiede von dem kaltgehämmerten Eisen zeigt das kaltbrüchige phosphorhaltige ein hellglänzendes flasriges Gefüge, mehr oder weniger deutliche Stratification. Durch das Frischen wird der Phosphor zum größten Theil aus dem Roheisen abgeschieden. *Faulbruch* entsteht durch einen Siliciumgehalt über 0,3 Proc. Die meisten Stabeisensorten enthalten im Mittel nur 0,03 Silicium. *Rohbruch* zeigt sich bei schlecht gefrischtem Eisen, wo noch Roheisen- oder Stahlpartien mit Frischeisen wechseln.

Textur körnig oder zackig, beim Ausschmieden mehr oder weniger leicht sehnig werdend, je nach der Größe seines Kohlenstoffgehalts. Das kohlenstoffreichere, härtere, zackig körnige Frischeisen (*Feinkorneisen*) behält beim Ausschmieden seine körnige Textur am längsten bei und erlangt sie beim Ablöschen wieder; das weiche, kohlenstoffärmere Eisen aber nimmt beim Ausschmieden in der Hitze das sehnige Gefüge leicht an. Sehniges Eisen kann sich, ohne Kanten- und Bruchrisse zu erhalten, stärker und öfter biegen lassen, als körniges, aber letzteres setzt einem darauf fallenden Rammbär größeren Widerstand des Zerreißens entgegen.

Das beste und zäheste Eisen besitzt weder eckige noch schuppige Körner und Sehnen mit mattem Silberglanz und lichter Farbe. Weiches Eisen hat die längsten, hartes die kürzesten Sehnen.

Kalt gehämmert verliert das Eisen seine fadige Textur und wird spröde; nach dem Glühen und Erkalten kommt diese Textur wieder. Durch starke Erschütterungen (Eisenbahnachsen, Kanonen, Kettenbrücken ꝛc.) wird die Textur des sehnigen Eisens ins Körnige umgewandelt und dasselbe dadurch brüchiger. Das zackig körnige Feinkorneisen, welches neben großer Festigkeit eine bedeutende Härte besitzt, verändert durch Erschütterungen seine Textur weit weniger als sehniges. Durch längere Einwirkung von erhöhter Temperatur oder Elektricität auf das sehnige Frischeisen entstehen ähnliche Molecularbewegungen in seinem Innern, welche eine Veränderung der Textur bewirken. Auch bei längerem Glühen in der Luft wird das fadige Gefüge mehr oder weniger in ein grobkörnig eckiges oder blättriges umgewandelt (*verbranntes Eisen*), wobei sich gleichzeitig die Dichtigkeit vermindert. Die Größe dieser Veränderung steht weniger mit der Höhe der Temperatur, als mit der Dauer der Einwirkung im Verhältniß. Solches Eisen, welches sehr weiß und stark glänzend ist, wird beim Ausschmieden nicht sehnig und ist fast ganz frei von Kohlenstoff. Nicht zu verwechseln mit dem bei Luftzutritt verbrannten Eisen ist das in Berührung mit glühenden Kohlen verbrannte, welches durch Kohlenstoffaufnahme in krystallinisches weißes Roheisen verwandelt ist und sich von ersterem durch seinen Schimmer unterscheidet.

Das *kaltbrüchige* Eisen hat ganz flache, schuppige, flasrige Körner, welche meist in paralleler Schichtung über einander liegen, und wird nicht leicht sehnig. Dasselbe hat auch starken Glanz, wie das verbrannte Eisen; bei letzterem giebt sich aber die parallele Ablagerung der Körner nicht zu erkennen. *Rothbrüchiges* Eisen ist körnig und wird beim Ausschmieden sehr sehnig; *rohbrüchiges* Eisen zeigt neben einander eine grobkörnige Textur bei weißer Farbe von schon gebildetem Stabeisen und feinkörnige dunklere von noch vorhandenem Stahl; *faulbrüchiges Eisen* körnige und faserige Textur neben einander; *fadiges unganzes Eisen* enthält Schlacken, Hammerschlag ꝛc. eingeschlossen.

Specifisches Gewicht des Stabeisens 7,6, so daß 1 Cbf. rheinl. 514 Pfd. preußisch wiegt.

Aus später anzugebenden Gründen ist das Heerdfrischeisen dichter, als das Puddeleisen. Das dichte Eisen wird auch wohl hartes genannt, welchen Namen es aber nur unter gewissen Umständen verdient, indem es in größeren Stücken dem Hammer etwas mehr Widerstand leistet, dagegen kann es beim Umschmieden das weichste Eisen sein, z. B. das wegen seiner Dichtigkeit sehr berühmte Laberger Eisen. Je dichter das Eisen, um so geeigneter ist dasselbe für die Darstellung der feinsten Bleche und Drähte, zum Austiefen, zum Cementiren.

Die *Härte* des Frischeisens hängt bei sonstiger Reinheit von dem Kohlenstoffgehalte ab; sonst kann die Härte auch durch Verunreinigungen herbeigeführt werden. 1/2 Proc. Kohlenstoff ist höchstens im Stabeisen enthalten; im weichsten 0,02 Proc. *Hartes und festes* Eisen von größter Reinheit und hohem Kohlenstoffgehalte hat einen grauen, körnigen Bruch, beim Biegen wird das Korn nach der Seite gedrängt, nach welcher man bog, und die kurzen Sehnen nach der anderen, widersteht der Abnutzung gut, läßt sich warm und kalt gut biegen und wird durch wiederholtes Glühen weich, während das weiche Eisen dadurch mürbe und spröde wird. Dasselbe schweißt bei geringerer Hitze, aber weniger gut als das weiche, wird beim Ablöschen feinkörniger, lichter, härter und zieht sich leichter, es erfolgen beim Schweißen feine rothe Schweißfunken und weniger, feiner Hammerschlag. *Hart und spröde* ist gewöhnlich das *rohe*, nicht gleichmäßig gefrischte Eisen, welches sich in der Kälte und in der Wärme nicht gut bearbeiten läßt, desgleichen ein manganreicheres Stabeisen; *hart und mürbe* das *kaltbrüchige* Stabeisen, in der Hitze gut zu bearbeiten, aber in der Kälte

spröde, wird durch Ablöschen nicht härter. Hart und wild, wie das rothbrüchige Eisen, in gewöhnlicher Temperatur gut zu bearbeiten und sehr fest, haltbar und leicht oxydirbar; wirft beim Glühen sehr grobe Funken und entwickelt, in Wasser abgelöscht, bei starkem Schwefelgehalt Schwefelwasserstoffgas, beim Ausschmieden in der Hitze entstehen im Innern leicht Trennungen, theils Risse quer gegen die Kanten oder auch der Länge nach. Die Trennungsflächen lassen sich in Folge eingetretener Oxydation nicht wieder vereinigen. Das weiche zähe Eisen läßt sich in der Hitze und Kälte gut bearbeiten, hat wenig Streifigkeit, nutzt sich leicht ab, wird aber durch kaltes Hämmern spröde und brüchig; schweißt nur bei den höchsten Temperaturen mit lichten, feinen Schweißfunken und bleibt, glühend in Wasser abgelöscht, weich, ohne sein Gefüge bedeutend zu verändern. Beim Biegen erhält es feine, lange, lichtgraue Sehnen. Weißes und sprödes Eisen, wie das verbrannte, ist in der Hitze biegsam, zerspringt aber sehr leicht in der Hitze und Kälte, während das weiche und mürbe Eisen, wohin schwach kalt- und faulbrüchige Sorten gehören, in der Hitze und zum Theil auch in der Kälte biegsam ist, aber keine starken Schläge aushält.

Bei erhöhter Temperatur durchläuft das Stabeisen verschiedene Grade des Glühens. Das Rothglühen desselben beginnt bei 525°, das Weißglühen bei 1300°, blendendes Weißglühen bei 1500 bis 1600° und Schmelzung bei 1900 bis 2100°. Im weißglühenden Zustande lassen sich zwei Stücke durch Schlagen oder Pressen zusammenkneten (schweißen). Hartes Eisen schweißt früher als weiches; kalt- und rothbrüchiges Eisen lassen sich gut schweißen, letzteres bekommt aber in der Rothglühhitze Kantenrisse und wird unganz. Beim Glühen überzieht sich das Eisen mit einer Oxyddecke, Glühspan, Hammerschlag, Schmiedesinter, häufig aus $4FeO.Fe_2O_3$ bestehend. Durch lang anhaltendes Glühen bei Luftzutritt (trockne Schweißhitze) verliert das Eisen an Kohlenstoffgehalt und verändert seine Textur (verbranntes Eisen), was man durch Bestreuen des Eisens mit Sand, oder mit Sand und Kochsalz, oder mit Glasgalle oder Borax theilweise verhüten kann. Es bildet sich alsdann beim Erhitzen (saftige Schweißhitze) eine das Eisen schützende Schlacke.

Nach neueren Untersuchungen ist das Stabeisen bei starker Erhitzung für Gase durchdringbar. Diese können alsdann an schlecht geschweißten Stellen Blasen erzeugen, indem sich hier beim Erhitzen hohle Räume bilden, in welche die Gase eindringen und sich dann verdichten. Namentlich Puddeleisenbleche zeigen beim Erhitzen häufig ein Aufblättern, indem sich beim Schweißen der Packete mit Steinkohlenflamme Schwefeleisen bildet, welches der Schweißung der einzelnen Stäbe Widerstand entgegensetzt, so daß die ausgewalzten Packete nur aus adhärirenden, nicht innig in einander greifenden Eisenlagen bestehen.

Prüfung des Stabeisens. Die Prüfung der Stabeisensorten auf ihre Festigkeit und Härte geschieht dadurch, daß man die Eisenstangen von einer gewissen Höhe auf einen schmalrückigen Amboß wirft oder ein Gewicht darauf fallen läßt oder die Stangen mehrmals auf und nieder biegt. Ferner giebt das Bruchansehen (S. 270) und das äußere Ansehen der Stäbe theilweise Aufschluß über die Qualität des Eisens. Gutes Eisen wird charakterisirt durch glatte scharfkantige Stäbe mit einem gleichförmigen dichten Bruch an beiden Enden. Ist das Eisen kalt mit Wasser überhämmert und in Folge dessen hart und spröde geworden, so ist die Oberfläche sehr glatt und blank und mit einer blauen, farbigen Schicht überzogen. Rührt die Härte von Kaltbruch durch Phosphor her, so springt das Eisen beim Hämmern in der Kälte.

Verbranntes und rothbrüchiges Eisen geben keine glatten scharfkantigen Stäbe. Bei Rothbruch zeigen sich Kantenrisse, bei bedeutendem Rothbruche auch Längsrisse, sonst deuten letztere auf rohes, ungleichmäßig gefrischtes Eisen. Wurde Hammerschlag mit in den Stab eingehämmert, so entstehen sogenannte Aschenflecke.

Material für die Stabeisenbereitung. Das Stabeisen wird seltener aus Erzen als aus Roheisen dargestellt.

Stabeisenbereitung aus Eisenerzen. Anwendbarkeit dieser Methode. Das Verfahren, aus reinen, reichen und sehr leichtflüssigen Eisensteinen durch Reduction in Heerden (Rennarbeit, deutsche, französische und italienische Luppenfrischerei) oder kleinen Schachtöfen (Stücköfen, Wolfsöfen) Stabeisen zu fabriciren, ist nur wenig in Anwendung, weil bei einem bedeutenden Brennmaterialaufwande und einem großen Eisenverlust durch Verschlackung nur eine geringe Ausdehnung der Fabrikation möglich ist. Das erfolgende stahlartige Eisen giebt bei wiederholtem Ausschweißen ein vorzüglich reines und zähes Stabeisen.

Neuerdings sind verschiedentlich Vorschläge zur Reduction reicher Eisenerze in Retorten oder Flammöfen mit festem Brennmaterial oder reducirenden Gasen (von Thoma, Clay, Renton, Chenot u. A.) gemacht und auch theilweise im Großen versuchsweise ausgeführt. Namentlich ist Chenot's Verfahren z. B. in Spanien an mehreren Orten in Ausführung gekommen, welches im Wesentlichen darin besteht, daß man sehr reine, reiche, leichtreducirbare Eisenerze (Spath- und Brauneisensteine) in einer gemauerten stehenden Röhre, welche von außen erhitzt werden kann, entweder mit Kohlenlagen schichtet oder reducirende Gase zwischen dieselben leitet. Das reducirte schwammförmige Eisen entläßt man nach unten aus der Röhre in einen verschließbaren Kasten zum Abkühlen, damit keine Oxydation eintritt, und schweißt es dann in einem Frischfeuer aus oder benutzt den Schwamm, nachdem er gemahlen und zu Cylindern gepreßt, durch Zusammenschmelzen mit Kohle auf Gußstahl. Dieses Verfahren soll aber in ökonomischer Beziehung kein günstigeres Resultat geben als die gewöhnlichen Frischmethoden und erfordert Erze von solcher Beschaffenheit, wie sie nur selten vorkommen.

Stabeisenbereitung aus Roheisen. Theorie. Durch Verbrennung des größten Theils des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs mittelst Gebläseluft oder sauerstoffhaltiger Körper, sowie durch gleichzeitige Entfernung der im Roheisen enthaltenen fremden Bestandtheile (Schwefel, Phosphor, Mangan, Silicium rc.)

mittelst Oxydation oder besonderer Zuschläge geht das schmelzbare, mehr oder weniger spröde und unschweißbare Roheisen in vollkommen dehnbares, schweißbares und sehr schwer schmelzbares Schmiedeeisen über. Der Oxydationsproceß (Frischproceß) wurde zeither eingeleitet, nachdem das Roheisen in Heerdöfen oder Flammöfen durch eine eigene Feuerung, also mit einem besonderen Aufwand an Brennmaterial flüssig gemacht worden. Neuerdings hat Bessemer die zu dem Oxydationsprocesse erforderliche Temperatur, ohne besonderen Aufwand an Brennmaterial, durch Verbrennung eines Theiles Eisens und des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs hervorgebracht, indem er das flüssige Roheisen aus dem Hohofen in einen Apparat leitet, wo dasselbe von stark gepreßter Gebläseluft durchstrichen wird. Durch Verbrennung des Kohlenstoffs und eines Theils Eisen läßt sich eine Temperatur von 1100 bis 1200° C. erzeugen; rechnet man dazu die Temperatur des geschmolzenen Roheisens von 1600 bis 1700° C., so entsteht in dem Bessemer'schen Ofen eine Temperatur weit über 2000° C., wodurch der Schmelzpunkt des Stabeisens überschritten wird. Man erhält indeß nach dieser Methode nur schwierig gutes Stabeisen, dasselbe ist meist verbrannt; dagegen wird nach derselben mit geringeren Schwierigkeiten guter Stahl erzeugt und soll bei der Stahlbereitung von der Einrichtung der Bessemeröfen und dem Bessemern weiter die Rede sein.

Frischmethoden. Die jetzt üblichen Frischmethoden zerfallen in

1) das Heerdfrischen, wobei das Roheisen in einem aus Eisenplatten zusammengesetzten, kastenförmigen Raum (Heerd) bei Gebläseluft meist mit unverkohltem Brennmaterial eingeschmolzen und dann in Frischeisen verwandelt wird, welches man unter Hämmern weiter bearbeitet;

2) das Flammofenfrischen (Puddeln, Puddelfrischen), wobei man den Proceß in einem Flammofen, welcher durch unverkohltes Brennmaterial oder brennbare Gase geheizt wird, vornimmt.

Die weitere Bearbeitung des Puddeleisens geschieht auf größeren Werken mittelst großer Hämmer und Walzwerke, bei kleineren unter leichteren Hämmern.

Beim Heerdfrischen erhält man ein mehr dichtes, hartes, körniges und zähes Eisen, weil man meist gutes Holzkohlenroheisen mit einem reinen Brennmaterial, gewöhnlich Holzkohlen, in kleineren Quantitäten verfrischt, das vor dem Gebläseluftstrom niedergeschmolzene und dabei in Folge Verlustes an Silicium und Kohlenstoff zähflüssig gewordene Eisen wenig Neigung hat, sich mit der in geringeren Quantitäten zugesetzten Schlacke zu vermengen, beim Aufbrechen in einzelnen Brocken auch weniger mit Schlacke in Berührung kommt, somit weniger Kohlenstoff verliert und wegen geringeren Gehalts an Schlacke dichter und vollkommener schweißbar wird. Durch Oxydation in die Schlacke geführter Schwefel und Phosphor werden aber bei der nicht auszuschließenden Berührung der Schlacke mit Kohle theilweise reducirt und wieder ins Eisen geführt. Aus einem unreinen, an Schwefel und Phosphor reichen Roheisen wird sich deshalb ohne großen Eisenverlust kein gutes Eisen herstellen lassen.

Das Ausschmieden, obgleich langsamer gehend als das Walzen, gestattet eine bessere Reinigung des Eisens wegen der Wirkung der öfteren Hitzen, der berührenden Luft und der Erschütterungen durch den Hammer. Während des Schmiedens kann der Arbeiter leichter Fehlstellen bemerken und auf deren Entfernung hinwirken. Das unter Hämmern erfolgende Eisen ist viel dichter und fester und besonders für solche Fabrikate geeignet, welche einen körnigen und nicht einen sehnigen Bruch erfordern.

Beim Puddelfrischen in Flammöfen kann man in derselben Zeit die drei- bis vierfache Frischeisenmenge erzeugen als in Heerden und sich dabei des billigeren rohen Brennmaterials bedienen, in Folge dessen ein wohlfeileres Product erfolgt. Es läßt sich, was auch ein Vorzug vor dem Heerdfrischen ist, der Proceß während seiner ganzen Dauer übersehen und fremde Beimengungen, wie Schwefel und Phosphor, sind besser abzuscheiden, weil das Eisen nicht mit Kohle in Berührung kommt. Dagegen ist aber das Puddeleisen meist weniger dicht, als das Heerdfrischeisen, weil es unmöglich ist, bei der fast staubförmigen Vertheilung des Eisens in der Schlacke letztere weder im Puddelofen noch selbst unter kräftigen Zängevorrichtungen völlig vom Eisen zu entfernen. In Folge dessen ist dasselbe mehr oder weniger ungang und läßt sich dann für manche Zwecke, z. B. zu den feinsten Drähten und Blechen, zum Ausbauchen in Halbkugelform &c. nicht verwenden. Wegen nicht so hoher Temperatur in Puddelöfen, als in Heerdöfen, fällt das Puddeleisen auch leichter faulbrüchig aus und daraus erzeugte Bleche blättern in der Glühhitze häufig auf, indem die einzelnen Stäbe, aus welchen das Packet zusammengesetzt, mit einer Oxydhaut überzogen waren und dann nicht gehörig zusammenschweißten. Auch bildet die beim Schweißen angewandte Steinkohlenflamme Schwefeleisen, welches ebenfalls der Schweißung entgegenwirkt. Das gewalzte Puddeleisen ist mehr nach seiner Länge haltbar und gleichmäßiger in den Dimensionen, während das Gefüge des geschmiedeten Eisens mehr geneigt ist, eine nach allen Richtungen gleiche Cohäsion anzunehmen. Aus diesem Grunde wird zu Lowmoor in England Puddeleisen nur unter Hämmern behandelt und ein ausgezeichnetes Product erhalten, während auf anderen Werken meist nur Walzwerke zur Anwendung kommen. Die raschere Production während des Frischens und Walzens ist seiner Qualität oft nicht günstig, so daß im Allgemeinen gutes Roheisen durch das Puddeln im Vergleich zum Heerdfrischen verliert, wogegen schlechtes, wie manches Kohksroheisen, aus den oben angegebenen Gründen verbessert wird.

Wo nicht besondere Gründe für die Beibehaltung der Heerdfrischerei sprechen (wie z. B. in Schweden und einigen anderen Ländern, wo man ein ausgezeichnetes Holzkohlenroheisen auf körniges, festes und zähes Stabeisen verfrischen will) und hauptsächlich in den Gegenden, wo Holzmangel eingetreten ist und größere Quantitäten gewöhnliches Stabeisen zu fabriciren sind, hat die Holzkohlen verschwendende Heerdfrischerei dem Puddelfrischen immer mehr weichen müssen, zumal bei letzterem wesentliche Fortschritte gemacht sind.

Die Heerdfrischerei. — Verhalten des Roheisens beim Frischen. So einfach der Frischproceß seiner Theorie nach ist, indem es dabei nur auf eine theilweise Entfernung des Kohlenstoffs und der fremden schädlichen Beimengungen im Roheisen ankommt, — eine so große Anzahl von Frischmethoden giebt es doch, deren Verschiedenheit in den Manipulationen, in Anwendung von Zuschlägen, in der Construction der Apparate rc. durch die Beschaffenheit des Roheisens hauptsächlich bedingt wird, je nachdem sich dasselbe beim Frischen gaar oder roh verhält und mehr oder weniger von fremden Substanzen, namentlich von Schwefel und Phosphor verunreinigt ist. Je leichter das Roheisen seinen Kohlenstoff abgiebt, um so mehr ist dasselbe zum Gaargange geneigt, und in dieser Beziehung verhalten sich die verschiedenen Roheisenarten verschieden. Das Roheisen verhält sich beim Frischen um so roher, je mehr Kohlenstoff, namentlich Graphit es enthält und je dünner es einschmilzt, je leichter es sich somit den oxydirenden Agentien entzieht.

1) Die weißen Roheisensorten, welche ihren Kohlenstoff chemisch gebunden enthalten, sind im Allgemeinen gaarschmelziger als die grauen und halbirten, die an schwer verbrennlichem Graphit reicher sind.

a) Das Spiegeleisen mit bis 5 Proc. Kohlenstoff (S. 104) schmilzt vor der Form dünn ein und entzieht sich dadurch rasch der gaarenden Einwirkung der Gebläseluft, ist deshalb von den weißen Roheisensorten die rohschmelzigste, giebt dann aber seinen Kohlenstoffgehalt in der Berührung mit sauerstoffhaltigen Zuschlägen (Eisenfrischschlacken) leicht ab. Dasselbe ist meist frei von Schwefel und Phosphor, enthält aber häufig Mangan, welches bei seiner früheren Oxydation als der des Kohlenstoffs den Frischproceß verlangsamt, so daß man leicht den Proceß da unterbrechen kann, wo das Roheisen in Stahl übergegangen ist. Bei Mangel an Mangan frischt das Eisen zu rasch und geht gleich in Frischeisen über. Aus diesem Grunde eignet sich das manganhaltige Spiegeleisen sehr zur Stahlbereitung, liefert aber auch ein ausgezeichnetes Frischeisen (Siegen).

b) Die luckigen und blumigen Eisensorten (S. 105) mit geringerem Kohlenstoffgehalt schmelzen teigartig ein, bleiben längere Zeit in diesem Zustande, bieten deshalb der Wirkung oxydirender Einflüsse eine größere Oberfläche dar und geben ihren chemisch gebundenen Kohlenstoff noch rascher ab als das Spiegeleisen, sind deshalb gaarschmelziger. Sie eignen sich mehr zur Stabeisen- als zur Stahlfabrikation und liefern wegen ihrer Reinheit ein ausgezeichnetes Product (Steyermark, Kärnthen).

c) Das weiße gaare Roheisen (S. 105) schmilzt je nach seinem Kohlengehalt mehr oder weniger teigartig ein und ändert sich danach rascher oder langsamer in Frischeisen um. Dasselbe ist aus weniger reinen und strengflüssigeren Erzen erblasen als die unter a) und b) aufgeführten Eisensorten und kann deshalb Schwefel, Phosphor, mehr Silicium rc. enthalten. Frischt dasselbe zu rasch, so finden diese Unreinigkeiten keine Zeit, sich durch Oxydation abzuscheiden, und geben dann ein Product von minderer Qualität, wenn man den Frischproceß nicht verlangsamt. Dies kann durch zweckmäßige Veränderung des Heerdbaues, der Windstellung und durch Zuschläge geschehen, welche weniger sauerstoffhaltig sind (rohe Eisenfrischschlacken, Sand). Zur Entfernung des Schwefels und Phosphors giebt man auch wohl noch besondere Zuschläge von Kalk oder von Schafhäutl'schem Pulver, einer Composition von $1^3/_4$ Pfd. Braunstein, $3^3/_4$ Pfd. Kochsalz und 10 Unzen Thon. Während ein Kalkzuschlag von 3 bis 10 Proc., verbunden mit öfterem Aufbrechen des Roheisens, das beste Mittel zur Abscheidung des Phosphors ist, so soll jenes Pulver Arsen, Schwefel und Phosphor theils durch Oxydation und Abscheidung in der Schlacke, theils durch Bildung von flüchtigen Chloriden beseitigen. Der Braunstein liefert unter Bildung einer aus Thon, Natron und Manganoxydul bestehenden Schlacke den Sauerstoff, das Kochsalz das Chlor. Gleichzeitig nimmt das Mangan noch Schwefel auf. Die Wirkung des Mangans auf Schwefel scheint hierbei die Hauptreaction zu sein, da sich Sauerstoff und Chlor wohl zu rasch verflüchtigen, als daß sie wesentlich wirken sollten. Auch erzeugt das Manganoxydul, ohne oxydirend aufs Roheisen zu wirken, nebst dem Natron des Kochsalzes eine dünnflüssige Schlacke, welche die Oxydation verzögert und somit die Abscheidung schädlicher Stoffe begünstigt.

d) Das weiße Eisen vom Rohgange, grelles Roheisen, entweder durch Abkühlung von grauem Roheisen entstanden und alle Unreinigkeiten desselben enthaltend, oder aus sehr unreinen, Schwefel und Phosphor enthaltenden Erzen zufällig erzeugt, verhält sich im Allgemeinen wie die vorige Eisensorte, nur ist man meist nicht im Stande, wenn es, wie gewöhnlich das Eisen vom Rohgang, kohlenstoffarm ist, selbst bei aller Vorsicht ein tadelloses Product zu erhalten, während bedeutende Eisenverluste durch Verschlackung entstehen.

2) Das graue Roheisen (S. 101) ist rohschmelzig, es schmilzt dünnflüssig bei höherer Temperatur ein, entzieht sich deshalb rasch der gaarenden Einwirkung der Gebläseluft und sein Graphitgehalt ist schwerer zu beseitigen, als der chemisch gebundene Kohlenstoff im weißen Roheisen. Solche grauen Sorten, welche bei höherer Temperatur erzeugt in der Regel freier von Schwefel ausfallen, als aus denselben Erzen dargestellte weiße, zieht man zum Frischen den letzteren vor, obgleich sie mehr Zeit und Brennstoff erfordern, weil man bei dem langsameren Frischen die fremden Stoffe besser abscheiden kann. Der größere Siliciumgehalt des grauen Roheisens verlangsamt auch das Frischen, weil er früher durch Oxydation sich abscheidet, als der Kohlenstoff; steigt er über 3 Proc., so entsteht unter Vergrößerung der Eisenverschlackung leicht ein faulbrüchiges Stabeisen und in solchem Falle muß das Roheisen, auch bei einem größeren Graphitgehalt, durch Feinen zum Frischen vorbereitet werden. Die zu Anfang des Frischens entstehenden Schlacken (Rohschlacken) sind saurer, als die letzten (Gaarschlacken), weil, wie bemerkt, Silicium sich von allen Verunreinigungen im Roheisen am frühesten oxydirt.

Von Natur zum Rohgange geneigt, wirkt man bei reiner Beschaffenheit des grauen Roheisens durch Zuschläge von sauerstoffreichen Körpern (gaarenden Zu-

chlägen, z. B. Gaarschlacken, Hammerschlag ꝛc. vom Eisenfrischen) auf Gaargang hin. Bei Vorhandensein von Phosphor und Schwefel darf das Gaaren nicht zu rasch betrieben werden, damit diese Substanzen Zeit gewinnen, sich zu oxydiren. Rohschlacken, Kalkzuschläge und das Schafhäutl'sche Pulver bewähren sich in solchem Falle günstig.

Das halbirte Roheisen nähert sich in seinem Verhalten dem weißen Eisen und giebt bei hinreichender Reinheit ohne zu bedeutenden Eisenverlust ein gutes Product. Der Eisenverlust entsteht dadurch, daß das im Roheisen enthaltene Silicium sich in Kieselsäure verwandelt, welche gleichzeitig oxydirtes Eisen verschlackt. Jedes Procent Silicium erfordert etwa 11 Proc. Eisen aus dem Roheisen zur Bildung einer aus 9FeO. SiO_3 bestehenden Schlacke. Zwar wird ein Theil des oxydirten Eisens wieder durch die anwesende Kohle reducirt, es findet jedoch immer noch ein bedeutender Eisenverlust von mindestens dem Vier- bis Sechsfachen des Siliciumgehalts Statt. Je länger der Frischproceß dauert, desto größer ist der Eisenverlust, indem die schon mit Eisenoxydul gesättigte Kieselsäure freies Eisenoxyduloxyd aufnimmt und dadurch in Gaarschlacke übergeht.

Zuweilen verwandelt man das rohschmelzige graue Roheisen vor dem Verfrischen in weißes, gaarschmelziges Eisen durch einen besonderen Proceß (Vorbereiten, Weißmachen, Feinen) oder man nimmt diesen Proceß im Frischheerd selbst vor, indem man das Roheisen tropfenweise vor der Form niederschmilzt und dabei gleichzeitig reinigt. Auf dem von unten abgekühlten Frischboden erstarrt es plötzlich, wird weiß und zeigt nun im Wesentlichen das Verhalten des weißen Roheisens, d. h. es wird, wieder vor die Form gebracht, teigartig und verliert seinen Kohlenstoffgehalt rasch.

Die Vorbereitung des grauen Roheisens durch einen besonderen Proceß kann dadurch geschehen, daß man dasselbe aus dem Eisenhohofen in eiserne Formen leitet und mit Wasser ablöscht, auch wohl die abgelöschten Scheiben ꝛc. noch bei Luftzutritt glüht (Scheibenreißen, Blattlheben verbunden mit dem Braten) oder das Roheisen in eigenen Heerden (Zerrennheerden) einschmilzt, mit oder ohne gaarende Zuschläge, Scheiben reißt und diese rasch abkühlt. Seltener granulirt man das Eisen oder bringt in das Gestell des Eisenhohofens reine Eisensteine, durch deren Sauerstoffgehalt der Kohlenstoffgehalt theilweise abgeschieden und das Eisen weiß wird (Füttern des Ofens). Häufiger, als beim Heerdfrischen, nimmt man behuf des Puddelfrischens ein Umschmelzen des grauen, siliciumreichen Kohksroheisens bei kräftigem Gebläse in einem Heerd (Feineisenbereitung, Raffiniren) oder mit gaarenden Schlacken in einem Flammofen (Weiß- oder Reinmachen) vor.

Frischmethoden. Je nachdem man das Roheisen, seiner Natur entsprechend, entweder gar nicht oder im Frischheerde selbst oder durch einen besonderen Proceß einer Vorbereitung unterwirft, lassen sich die Frischmethoden in nachstehende Abtheilungen bringen:

A. Einmalschmelzerei. Weiße, gaarschmelzige, reine, manganhaltige, am besten luckige Roheisensorten — welche entweder direct beim Hohofenbetriebe entstanden (strahlige, blumige und luckige Flossen bei der Oesterreichischen Schwallarbeit, der Steyerschen und Siegenschen Einmalschmelzerei, der Osemund- und Löschfeuerschmiede) oder durch Vorbereitung aus kohlenstoffreicheren Roheisensorten erhalten sind (Kärnthner Lösch- und Kartitschschmiede, Steyersche Zerrennschmiede) — werden bei reichlichem Zusatz genannter Zuschläge bei flachem Heerde und schwachem Winde langsam vor dem Gebläse niedergeschmolzen; dabei oxydiren sich Mangan und Kohlenstoff, und zwar letzterer schon so weit, daß sofort nach dem Einschmelzen ein etwas kohlenstoffreiches Frischeisen (Luppe, Deul) entstanden, welches bei dem mit dem Ausschmieden verbundenen Schweißproceß noch Kohlenstoff verliert, so daß dann ein ausgezeichnetes Frischeisen erfolgt.

B. Zweimalschmelzerei. Für rohschmelzigere, reinere, schwefel- und phosphorarme, manganhaltige weiße (gefeinte) oder halbirte Roheisensorten (Wallonenschmiede in der Eifel, in Schweden und in England, in letzterem als Lancashire- und Südwaleser Schmiede ausgebildet). Das kohlenstoffhaltigere, als das unter A. verarbeitete Roheisen wird mit gaarenden Zuschlägen eingeschmolzen (Roheinschmelzen), wobei neben Schwefel und Phosphor hauptsächlich Silicium, Mangan und Eisen, weniger Kohlenstoff oxydirt werden, so daß es zur Entfernung desselben eines Aufbrechens der geschmolzenen Massen und eines nochmaligen Gaareinschmelzens bedarf. Die beim Roheinschmelzen entstehende Schlacke ist kieselerdereicher (Rohschlacke), als vom Gaareinschmelzen (Gaarschlacke).

C. Mehrmalschmelzerei oder deutsche Frischschmiede für graues rohschmelziges, reineres und unreineres Roheisen. Die Roheisenstücke (Gänze) werden, je nachdem sie mehr oder weniger Neigung zum Rohgang haben, sowie reiner oder unreiner sind, mit Gaar- oder mehr Rohschlacken im Heerde eingeschmolzen (Gänzeschmelzen, Vorbereiten). In Folge der Einwirkung des Windes und der sauerstoffabgebenden Schlacken oxydiren sich zunächst Silicium und Mangan mit mehr oder weniger Eisen und geben Rohschlacke, Schwefel und Phosphor nur theilweise und der Graphit wandelt sich in dem Verhältniß, als Silicium, Schwefel und Phosphor abnehmen, in chemisch gebundenen, leichter verbrennlichen Kohlenstoff um, in Folge dessen das auf dem Boden des Heerdes ankommende Eisen weiß geworden (gefeint) ist und eine ähnliche Constitution besitzt, wie das der Zweimalschmelzerei sofort unterworfene. Nachdem die Rohschlacken abgestochen, wird das Eisen aufgebrochen, über den Wind gebracht und, wie bei der Zweimalschmelzerei, je nach den vorhandenen Unreinigkeiten mit mehr oder weniger Gaarschlacken wieder eingeschmolzen (Roheinschmelzen), noch einmal oder mehrere mal aufgebrochen und vor dem Winde niedergeschmolzen und zuletzt gaar eingeschmolzen (Gaareinschmelzen). Die chemischen Vorgänge bei diesem Roh- und Gaareinschmelzen sind dieselben wie bei der Zweimalschmelzerei. Nur durch die wiederholte Behandlung mit Schlacken vor dem Winde ist man im Stande, die Unreinigkeiten hinreichend zu entfernen.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene, mit Schlacken gemengte Frischeisen (Luppe, Deul, Dachel) wird unter Hämmern von der Schlacke befreit (gezängt), zu parallelepipedischen Stücken (Masseln) geschlagen und diese mittelst eines Setzeisens in kleinere Stücke (Schirbel) getheilt, welche man in besonderen Heerden (Schweißfeuer) oder Flammöfen (Schweißöfen) oder im Frischheerd selbst während des Einschmelzens des Roheisens schweißwarm macht und dann zu den erforderlichen Dimensionen ausschmiedet.

Die Veränderungen, welche beim Frischen in der Zusammensetzung von Eisen und Schlacken vor sich gehen, sind aus folgenden Analysen von Botischew ersichtlich.

Zeit vom Beginn der Arbeit. Stunden.	Minuten.		Eisen vom Formzacken. Graphit.	Geb. C.	Si.	Mn.	Fe.	Eisen vom Gichtzacken. Graphit.	Geb. C.	Si.	Mn.	Fe.
		Roheisen.	5,68	0,85	0,41	0,17	94,89	—	—	—	—	—
—	15	"	3,00	1,36	0,50	0,16	94,80	—	—	—	—	—
—	30	"	—	—	—	—	—	2,84	1,84	0,40	0,13	95,32
—	45	"	2,69	1,26	0,38	0,11	95,36	2,78	1,78	0,41	0,12	95,30
1	—	"	2,44	1,23	0,36	0,09	95,80	2,50	1,50	0,38	0,09	95,72
1	15	"	1,60	1,00	0,26	0,04	97,02	1,67	1,67	0,28	0,05	96,81
1	30	"	0,80	0,90	0,20	—	98,00	0,89	1,89	0,22	—	97,75
1	45	"	0,30	0,69	0,18	—	98,50	0,50	0,50	0,19	—	98,55
1	55	"	0,25	0,50	0,13	—	99,01	0,13	0,30	0,13	—	98,90
2	15	"	—	0,34	0,08	—	99,50	—	—	—	—	—
2	20	Von der fertigen Luppe.	—	0,18	0,06	—	99,67	—	—	—	—	—
—	—	Vom Massel.	—	0,17	0,05	—	99,71	—	—	—	—	—
—	—	Fertiger Stab.	—	0,15	0,04	—	99,70	—	—	—	—	—

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, daß zu Anfang der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff übergeht, wobei hauptsächlich Mangan und Silicium neben wenig Kohlenstoff oxydirt werden, welches erstere in der Mitte der Arbeit verschlackt ist. Vom gebundenen Kohlenstoff bleiben nur 21 bis 42 Proc., vom Silicium 6 bis 14½ Proc. des ursprünglichen Quantums im Stabeisen, bei 4 bis 5 Proc. Eisenzunahme. Die Reactionen vor dem Gichtzacken sind etwas weniger energisch, als vor dem Formzacken.

Die zu obigen Eisensorten gehörigen Schlacken haben nachstehende Zusammensetzung gezeigt:

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	15,70	7,81	7,66	3,10
Thonerde	6,35	0,68	4,86	0,73
Kalkerde	1,22	0,53	0,70	0,23
Manganoxydul	2,04	1,44	1,48	0,41
Eisenoxydul	71,45	87,21	84,60	92,08

1) 30 Minuten nach Beginn des Frischens = $15\,RO\,.\,2\,SiO_3$, vom Formzacken weg. 2) Desgleichen vom Gichtzacken = $15\,RO\,.\,SiO_3$. 3) 1 Stunde nach Beginn des Frischens. 4) Vom Zängen = $24\,RO\,.\,SiO_3$.

Es enthielt noch in 100 Theilen:

Masse von der Heerdsohle, ein Gemenge von Schlacken 80,61 Proc.	Kieselerde	13,272	= $27\,RO\,.\,4\,SiO_3$
	Thonerde	2,357	
	Kalkerde	0,533	
	Manganoxydul	0,918	
	Eisenoxydul	82,917	
und Roheisen 17,75 Proc.	Graphit	2,422	
	Kohlenstoff	0,845	
	Silicium	0,732	
	Eisen	96,000	

Für die Auswahl der einen oder anderen Frischmethode spricht besonders die Beschaffenheit des Roheisens und des darzustellenden Stabeisens, sowie der Umstand, ob mehr der Eisenverbrand oder der Kohlenverbrauch oder die größtmögliche Production berücksichtigt werden soll.

Bei sämmtlichen Frischmethoden können verschiedene Modificationen des Ganges der Arbeit im Frischheerde vorkommen, und zwar:

a) Gaargang, bei welchem das eingeschmolzene Roheisen rasch seinen Kohlenstoff verliert, bald zu Frischeisen wird und sich eine eisenreiche gaare Frischschlacke erzeugt.

b) Rohgang, wenn die eingeschmolzene Masse ihren Kohlenstoffgehalt schwierig abgiebt, nicht frischt, und bei Entstehung einer eisenärmeren Schlacke, Rohschlacke, das Eisen sich nicht zu einer zusammenhängenden geschmeidigen Eisenmasse vereinigen will. So wie ein zu roher Gang mit Eisen- und Brennmaterialverlusten verbunden ist, so hat auch ein zu gaarer Gang seine Nachtheile. Die fremden Bestandtheile lassen sich nicht vollständig abscheiden, es entsteht ein großer Eisenverlust durch Verschlackung und das Schmelzgut ist ungleichartig.

Mittel zur Regulirung des Schmelzganges bestehen in der Wahl des Roheisens, in der Heerdstellung und Windführung, in passenden Zuschlägen und im Arbeitsverfahren selbst.

c) Hitziger Gang, wobei die Temperatur im Heerde zu groß ist, das Roheisen in einen zu flüssigen Zustand versetzt wird, wodurch dasselbe weniger zum Frischen, oft zum Rohgang geneigt ist. Man leitet diesen Ofengang bei unreinem Roheisen absichtlich ein, um Zeit zur Abscheidung schädlicher Bestandtheile zu gewinnen. Der Eisenverbrand vermindert sich dabei, aber es entsteht ein größerer Zeitverlust und Aufwand an Kohlen.

d) Kalter Ofengang, wenn es an Temperatur fehlt. Es mengen sich alsdann Eisen und Schlacke, die Masse wird dickflüssig und frischt früher, als die Unrei-

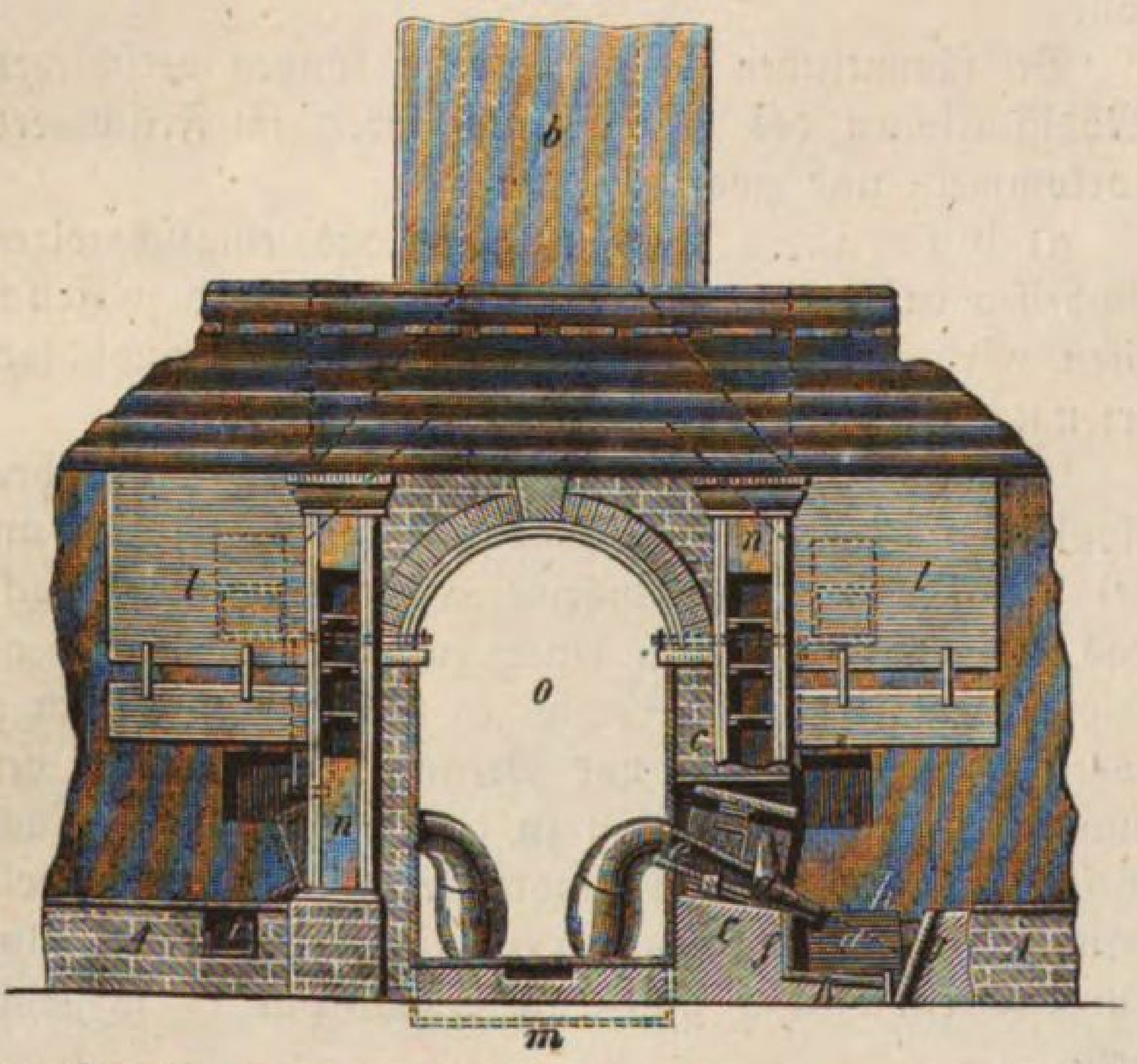
nigkeiten entfernt sind. Zugleich wird das Eisen dem Winde mehr ausgesetzt und verschlackt sich mehr. Da die Massen leicht theilweise erstarren, so ist das Resultat dieses Ganges gewöhnlich ein sehr unreines rohes Schmelzgut.

e) Schlackiger Gang, wenn ein großes Schlackenquantum im Heerde vorhanden ist, welches je nach der Beschaffenheit der Schlacke verschieden einwirken kann, jedenfalls aber den Proceß verzögert.

f) Trockner Gang, bei welchem sich wenig Schlacke über dem Schmelzgut befindet und dasselbe mehr dem Einflusse des Windes ausgesetzt ist. Dadurch wird der Eisenverbrand größer und das Frischen beschleunigt.

Frischapparate. Die zum Frischen erforderlichen Apparate bestehen in Frischheerden, Schweißfeuern und Schweißöfen, Hämmern, Gebläsen und Gezäh. Der Frischheerd *a* (Fig. 487) bildet einen aus gußeisernen Platten (Frischzacken) zusammengesetzten, von Mauerwerk *A* umgebenen Kasten unter einer Esse *b*. Seitwärts aus der Brandmauer *c* ragt die gewöhnlich aus Kupfer bestehende Form *d*, mit oder ohne Wasserkühlung, bei einer gewissen Neigung (Stechen) in die Feuergrube hinein; seltener wendet man mehrere (bis 3) Formen an. Die Düse *e* ist mittelst eines Lederschlauches beweglich gemacht und kann durch

Fig. 487.



eine Stellvorrichtung *f* mehr oder weniger geneigt werden. Den Zacken, worauf die Form ruht, nennt man Formzacken *f*; diesem gegenüber liegt der Gichtzacken *g*, hinten der Hinter- oder Aschenzacken *h*. Vorn ist der Kasten seltener durch eine Eisenplatte (Schlackenzacken) als durch Gestübbe verschlossen, in welchem man ein Stichloch (Schlacken- oder Lachtloch) *i* läßt. Zuweilen besteht die Grube ganz aus Kohlenlösche (Löschfeuerschmiede). Unter der Bodenplatte oder dem Frischboden *k* befindet sich eine ausgemauerte Oeffnung, durch welche man zur Abkühlung des Bodens Luft oder Wasser circuliren lassen kann. *l* Klappen zum Schutz des Arbeiters gegen die Hitze. *m* Wassertrog. *n* Säulen, auf denen die Esse mit ruht. *o* Durchgang zum Gebläse.

Der Frischboden liegt entweder horizontal oder etwas geneigt; Gicht- und Hinterzacken neigen sich oben aus dem Heerd heraus, so daß man den Heerd besser ausräumen kann, und der Formzacken hängt gewöhnlich zur sichereren Unterlage für die Form und zum Schutz gegen das Wegschmelzen derselben etwas in den Heerd hinein.

Zuweilen sind die Heerde (z. B. bei der Lancashireschmiede) nach oben verdeckt, mit oder ohne Vorglühheerde und Lufterhitzungsapparate, wodurch eine Brennmaterialersparung erreicht werden kann, indem man die in den abziehenden Frischfeuergasen enthaltene Wärme noch benutzt.

Die Dimensionen des Heerdes, namentlich seine Tiefe und das Stechen der Form hängen hauptsächlich von der Beschaffenheit des Eisens und des Brennmaterials ab. Je tiefer der Heerd und je flacher die Form, desto weniger wird auf Gaargang hingearbeitet. Danach erfordert graues, rohschmelziges Roheisen eine weniger tiefe Grube und mehr Neigung der Form gegen den Horizont und auch gegen den Hinterzacken, als weißes. Am tiefsten kann die Grube bei den luckigen und blumigen Flossen sein. Harte Kohlen geben eine größere Hitze als weiche, schmelzen deshalb das Roheisen rascher und erzeugen leichter Rohgang, weshalb man in solchem Falle das Frischfeuer weniger tief herrichtet, als bei weichen Kohlen. Beim Verfrischen von weißem Eisen macht man das Formmaul enger als bei grauem Eisen.

Im Allgemeinen wirken folgende Mittel auf Gaargang hin: Flaches Frischfeuer, starkes Stechen der Form, Neigung des Frischbodens nach der Formseite, ein geringer Abstand der Form vom Hinterzacken, schwacher, kalter Wind, ein großes Formauge und weite Düse, unbedeutendes Ueberliegen der mit einem Uebermaul versehenen Form und ein Zurückliegen der Düse, langsames Einschmelzen des hochgehaltenen Roheisens, öfteres und tiefes Abstechen der Schlacke, gaarende Zuschläge, weiche grobe Kohlen u. a.

Man wendet meist kalte Luft beim Frischen an, weil heiße Luft, aus demselben Grunde wie harte Holzkohlen, den Rohgang befördert. An manchen Orten sind jedoch bei gehöriger Regulirung der Lufttemperatur und des Feuerbaues diese Uebelstände nicht hervorgetreten, indem man bei einer Brennmaterialersparung und geringerem Eisenabgang ein gutes Eisen erhält (Lancashireschmiede). Man muß dabei die Zustellung des Feuers modificiren, sie weniger tief machen, den Windstrom weniger stechend wirken lassen und weitere Düsen anwenden.

Als Gebläse kann man jedes anwenden, welches 400 bis 600 Cbf. Luft pro Minute liefert. Beim Einschmelzen des Eisens braucht man etwa 100 bis 120 Cbf., beim Frischen 200 bis 250 Cbf. Luft pro Minute. Nach der Beschaffenheit des Roheisens und des Brennmaterials, nach dem Feuerbau, der Frischmethode 2c. variirt die Pressung und Menge der Gebläseluft.

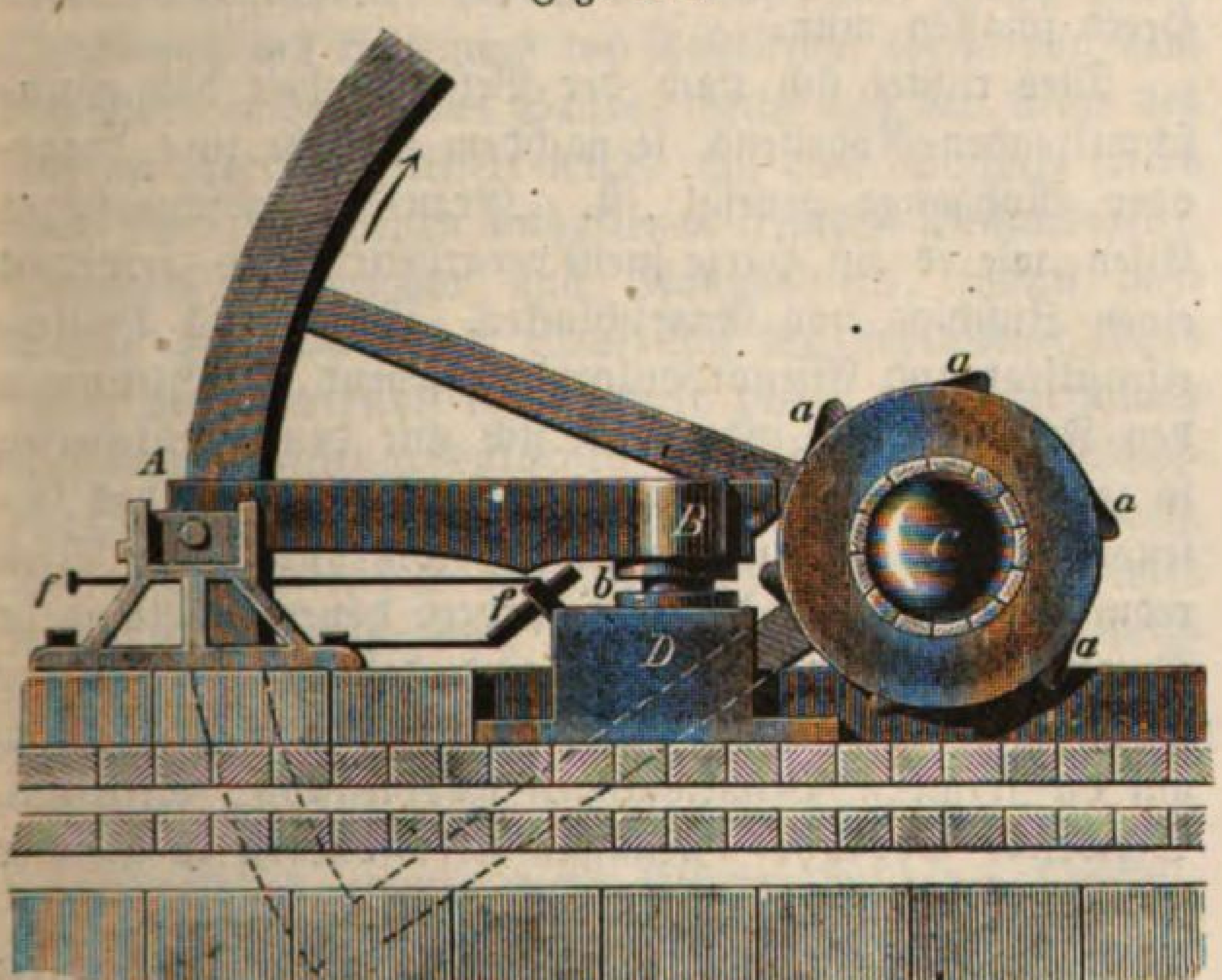
Zum Ausheizen und Schweißen des Frischeisens bedient man sich entweder des Frischheerdes (deutsche Frischmethode) oder eigener Schweißheerde und Schweißöfen. Erstere haben der Hauptsache

nach die Construction der gewöhnlichen offenen Heerde, letztere sind *Flammöfen* theils mit directer Feuerung, theils mit Gasfeuerung (wie die Holzkohlengas-Schweißöfen der Lancashireschmieden in Schweden, der Torfgasofen der Comtéfeuer zu Undervilliers im Schweizer Jura ꝛc.). Häufiger als beim Heerdfrischen werden solche Flammöfen beim Puddelbetrieb angewandt.

Die Frischfeuer werden gewöhnlich mit *Holzkohlen* betrieben. Harte Holzkohlen sind meist weniger vortheilhaft als weiche, weil sie beim Verbrennen eine größere Hitze geben, dadurch das Roheisen schneller schmelzen und zum Rohgang geneigt machen. Gelagerte Kohlen geben einen größeren Effect als frische. Von den übrigen Brennmaterialien ist wohl nur *gedarrtes Holz* (Rothkohle) in Anwendung gekommen, z. B. im östlichen Frankreich. Durch Benutzung der angeführten gutartigen Brennmaterialien erhält das Frischeisen eine vorzügliche Güte, Geschmeidigkeit und Festigkeit. Das *Schweißen* in Heerden geschieht mit Holzkohlen, Kohks oder Steinkohlen.

Die beim Heerdfrischen erforderlichen *Hammerwerke* bezwecken entweder das Ausquetschen der Schlacken aus den in den Frischfeuern erhaltenen Eisenklumpen (Zängen der Luppen) oder die Ueberführung derselben in Stäbe von gewünschten Dimensionen. Zu ersterem Zwecke wendet man am besten schwerere *Stirnhämmer* (Fig. 488) an, wobei der Drehpunkt A des Hammers an dem einen Ende liegt, während der Hammer

Fig. 488.



an seinem Kopfe B durch die Däumlinge a einer Wasserradwelle C in die Höhe gehoben wird. Durch ein Schwungrad befördert und regulirt man die Bewegung. Zum Ausstrecken des gezängten Eisens zu gröberen Dimensionen sowie auch wohl zum Zängen, dienen meist *Aufwerfhämmer* (Fig. 489 und 490), bei welchen die hebende Kraft zwischen dem Drehpunkte des Hammerhelms und dem Hammerkopf wirkt. a Wasserradwelle mit den Däumlingen (Fröschen) b, die den Hammerhelm bei c heben. d Hammerkopf. e Ambos. f Chabotte. g Hintersäule. h Mittel- oder Büchsensäule mit dem Drehpunkt des Hammerstiels. i Vordersäule. k Prellraitel. m Hammergerüst. Zum Ausrecken der Stäbe in kleinere Dimensionen empfehlen sich *Schwanzhämmer* (Fig. 491), welche dadurch gehoben werden, daß die bewegende Kraft B auf das Ende D des Hammerhelms drückt, während der Drehpunkt nach der Mitte zu liegt. A Ambosstock, a Ambos. b Eisenstück.

Fig. 489.

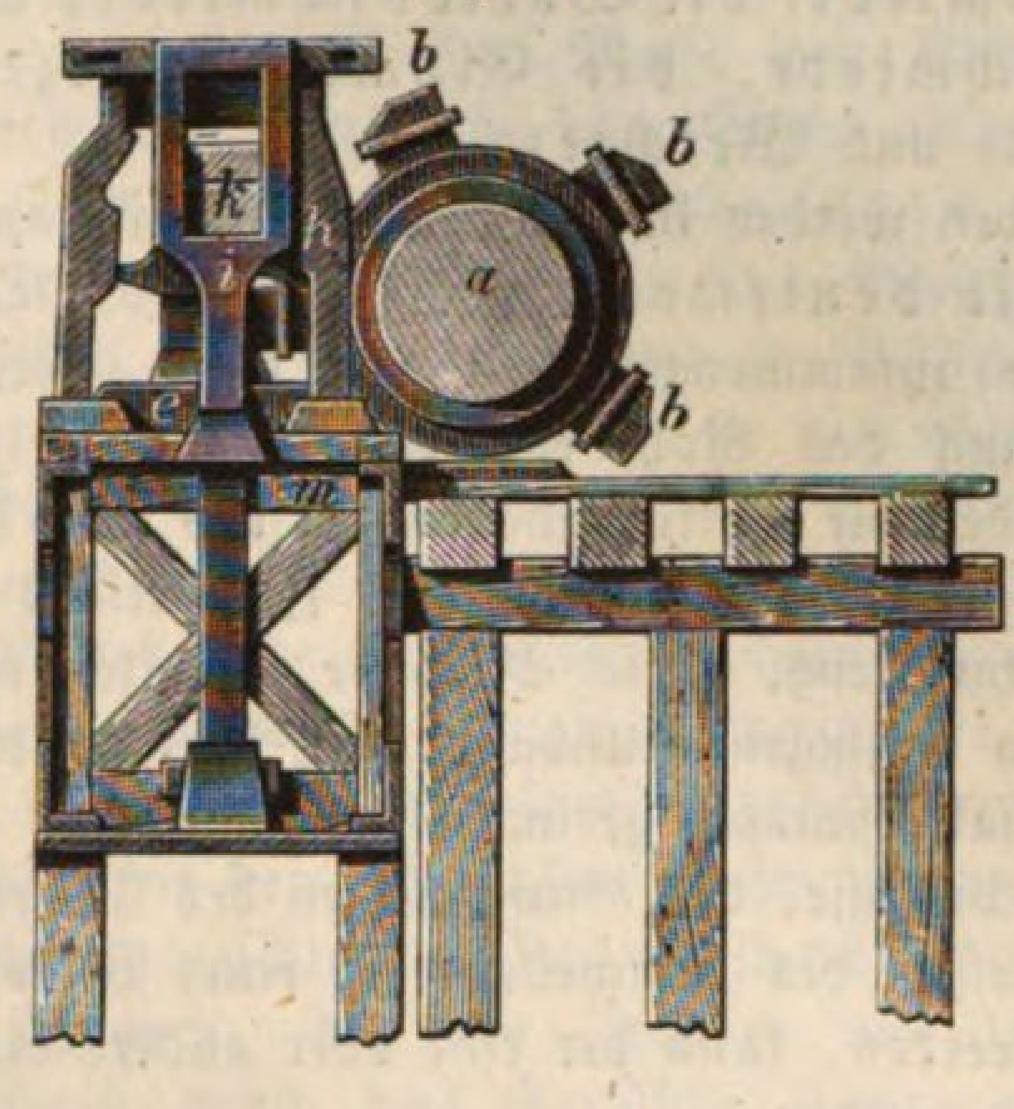
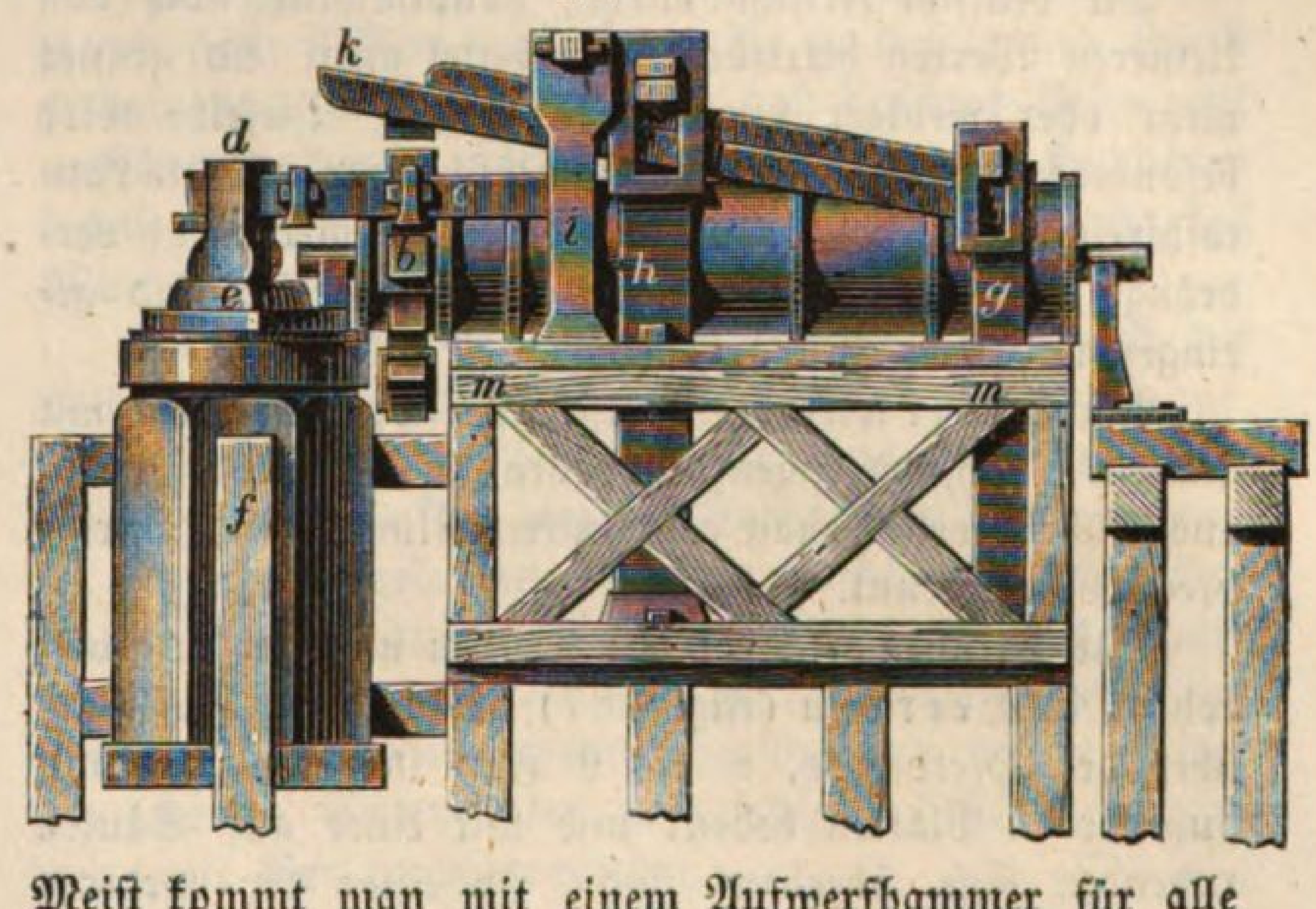
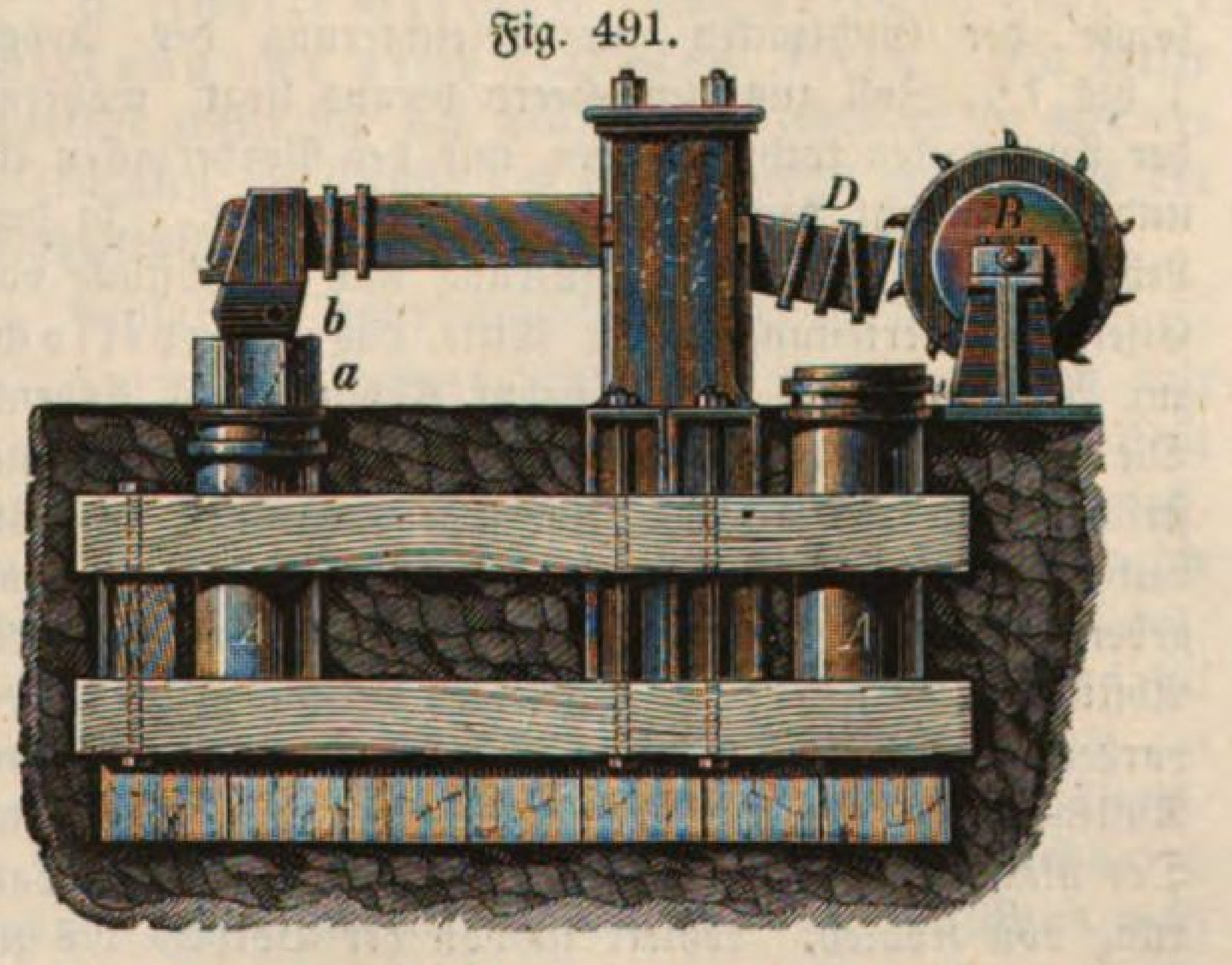


Fig. 490.



Meist kommt man mit einem Aufwerfhammer für alle drei Fälle aus, wenn man seine Schläge gehörig regulirt. Die Hammergerüste sind entweder von Holz oder besser von Eisen und als bewegende Kraft wendet man Wasser- oder Dampfkraft an.

Fig. 491.



Als *Werkzeuge* braucht man beim Frischen hauptsächlich Brechstangen (*Spette*) von verschiedenen Dimensionen zum Zerbrechen, Wenden und Emporheben

des Eisens, Zangen, Haken, Schaufeln, Stecheisen, Setzeisen ꝛc.

Beschreibung verschiedener Frischmethoden. Von den S. 279 angeführten Frischmethoden sind die am allgemeinsten angewandten die deutsche Frischschmiede, die Wallonschmiede, die Lancashireschmiede, die Einmalschmelzerei und das Hart- und Weichzerrennen.

Dieselben werden in nachstehender Weise ausgeführt:

1) **Die deutsche Frischschmiede.** Diese Methode, die zusammengesetzteste von allen, vereinigt die Vorbereitung des Roheisens beim Einschmelzen, das Frischen oder die Entkohlung des Eisens und das Ausschweißen und Aushämmern des Frischeisens während des Einschmelzens. Die Methode arbeitet rasch und mit einem mäßigen Aufwand an Brennmaterial und einem verhältnißmäßig geringen Eisenabgang. Dadurch, daß zwei Processe, das Einschmelzen des Roheisens und das Schweißen des Frischeisens, in einer Periode vorgenommen werden, kann der eine oder andere dieser Processe gestört werden.

Die deutsche Frischschmiede, hauptsächlich noch von kleineren Werken betrieben, verarbeitet meist ein graues mehr oder weniger unreines Roheisen. Dieselbe wird besonders durch die Franche-Comtéschmiede und die Lancashireschmiede, z. B. in Schweden, immer mehr verdrängt, weil diese mit weniger Brennmaterial und geringerem Eisenverlust arbeiten.

Am **Harze** wird der deutsche Frischproceß meist mit grauem, rohschmelzigem Roheisen in der Modification ausgeführt, welche man combinirtes Klump- und Durchbrechfrischen nennt.

Das Frischen geschieht mit weichen und harten Holzkohlen in **Heerden** (Fig. 487), welche $1\frac{1}{2}$ Fuß hoch über der Heerdsohle, 8 bis 9 Fuß ins Gevierte, mit gußeisernen Platten bedeckt und mit einer auf Säulen ruhenden Esse überbaut sind. In einer der vorderen Ecken des Heerdes ist die **Feuergrube** aus 4 gußeisernen, $2\frac{1}{2}$ Zoll dicken **Frischzacken** vorgerichtet. Beim Bau des Feuers setzt man zuerst Formzacken f und Gichtzacken g ein, hält sie durch Streben einstweilen auseinander, keilt dann den Hinterzacken h, welcher, sowie der Gichtzacken zur Erleichterung der Arbeit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll aus dem Heerd heraus liegt, während der Formzacken lothrecht steht, und den Vorderzacken ein und legt zuletzt den Frischboden k auf Lehm. In dem Lehm bildet man durch Mauerung und Bruchstücke von Eisen eine Vertiefung in der Mitte, das **Tümpelloch**, zur Aufnahme von Wasser behuf Kühlung des Bodens. Die Fugen der Feuergrube werden mit Lehm ausgestrichen und mit alten Eisenstücken ausgefüllt, die Arbeitsseite mit einem Damm von Kohlengestübbe umgeben und durch letzteres ein eisernes Gerinne, der Abstich, das **Lachtloch** i, gelegt. Ueber den Gestübbevorheerd legt man eine eiserne Platte (**Reitblech**) zum Auflegen des Gezähes beim Manipuliren im Heerde. Der Raum neben der Feuergrube dient zur Aufbewahrung von Kohlen. Letztere ist von der Vorder- bis zur Hinterseite 32 Zoll lang, von der Form- bis Gichtseite 24 bis 26 Zoll breit und etwa 1 Fuß tief. In der Brandmauer liegt in der Mitte eines Eisens (Formeisens) die kupferne Form, welche mit 13° Neigung $3\frac{3}{4}$ Zoll in den Heerd hineinragt. Die Form ruht auf dem Formzacken bei $8\frac{1}{4}$ Zoll Entfernung vom Hinterzacken und $9\frac{5}{8}$ Zoll vom Boden. Hat sie diese Lage vorläufig bekommen, dann wird das Formeisen daruntergelegt und festgemauert. Dieses Eisen ist 14 Zoll lang und 10 Zoll hoch, zum bequemeren Einlegen in der Mitte getheilt und ruht auf dem Formzacken. Ueber dieses Eisen wird eine eiserne Platte gelegt, um das Gemäuer gegen die Hitze zu schützen. Die Düse von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser liegt in der Form etwas zurück, wodurch dieselbe kaltgeblasen und vor dem Abschmelzen geschützt wird, und ist mittelst eines ledernen Schlauches mit der Windleitung verbunden.

Die zuzuführende Luftmenge beträgt beim Einschmelzen von grauem Roheisen pro Minute 140 bis 150 Cbf.; bei weißem 160 bis 180 Cbf.; beim Frischen zu Anfang 200 bis 210, gegen das Ende 240 bis 250 Cbf.

Der Proceß selbst zerfällt in drei Hauptperioden, das Einschmelzen des Roheisens, die Umwandlung des eingeschmolzenen Roheisens in Frischeisen und das Ausschweißen und Schmieden des Frischeisens, der Luppenstücke, von der vorigen Charge.

A. **Erste Periode.** Soll das **Einschmelzen** (**Gänzeschmelzen, Vorbereiten**) beginnen, so muß untersucht werden, ob die bei der vorigen Charge im Heerde erzeugte gaare Schlacke wieder mit dem Roheisen eingeschmolzen werden darf, oder ob man sie aus dem Heerd schaffen muß.

Dies richtet sich nach der Beschaffenheit des einzuschmelzenden Roheisens, je nachdem dasselbe zum Gaar- oder Rohgange geneigt ist. Graues, rohschmelziges Eisen, wie es am Harze meist verarbeitet wird, erfordert einen Zuschlag von Gaarschlacken. Diese, aus Drittelеisensilicat und Eisenoxydüloxyd bestehend, beschleunigen den Frischproceß, indem sie sich mit dem Kohleneisen so zersetzen, daß Drittelsilicat übrig bleibt und das Eisenoxydüloxyd sich auf Kosten des Kohlenstoffs im Eisen reducirt. Je länger der Frischproceß dauert, desto mehr Brennmaterial braucht man und desto größer ist der Eisenverlust, indem sich der Oxydationsproceß nicht allein auf die fremden Beimengungen (Kohlenstoff, Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan ꝛc.), sondern zu gleicher Zeit auch auf das Eisen erstreckt. Es besteht die Vollkommenheit des Frischprocesses, sowie die Geschicklichkeit des Frischers darin, daß bei möglichst geringem Brennmaterialconsum der Eisenabgang möglichst gering ist, und zwar steht derselbe hauptsächlich mit den aus der Beschaffenheit des Roheisens hervorgehenden Schwierigkeiten des Verfrischens im Verhältniß. Dieser Eisenabgang pflegt 26 bis 28 Proc. zu betragen und sinkt nur da, wo man in geschlossenem Heerde mit erhitzter Luft frischt, auf 20 Proc.

Hat man beim Frischproceß die nöthige Menge Gaarschlacke im Frischheerd gelassen und den Boden mit kleinen Kohlen vom vorigen Frischen belegt, so wird etwa die Hälfte des einzuschmelzenden Roheisens, etwa $1\frac{1}{8}$ Ctnr., in Gestalt von Brucheisen vor die Form nicht weit vom Gichtzacken geworfen, die andere Hälfte, aus über einander gelegten 18 Zoll langen, 9 Zoll brei-

ten und 2 Zoll dicken Roheisenplatten (Gänze, Masseln, Gosseneisen, Würfeleisen) bestehend, schiebt man bis etwa 10 Zoll vor die Mündung der Form, vom Gichtzacken aus quer über die erste Hälfte. Dann stürzt man ein Füllfaß voll Kohlen darauf, umschüttet den Vorheerd gehörig mit feuchter Lösche und umgiebt das Feuer ringsum mit kleinen Kohlen, die den eigentlichen Schmelzraum verengen, also die Hitze vergrößern sollen. Damit diese Kohlen nicht vom Winde fortgerissen werden, gießt man ab und an Wasser darauf, wodurch auch das Frischen durch oxydirende Wirkung des Sauerstoffs des Wassers beschleunigt wird. Dann läßt man das Gebläse an und giebt bei grauem Eisen weniger Wind als bei weißem.

Der Frischer hat nun darauf zu achten, daß alles Eisen in die Schmelzhitze kommt. Er schiebt deshalb während des Ausschweißens und Ausschmiedens der vorigen Luppe die Eisenplatten immer mehr in den Heerd, wenn er bemerkt, daß sie vorn abgeschmolzen sind (das Nachfahren). Bei diesem Einschmelzen umspielt der Wind, weil das Eisen hoch genug liegt, jeden einzelnen Tropfen, der herunterschmilzt, und entkohlt ihn theilweise, wobei das Gebläse nicht mit voller Kraft wirkt.

Bei diesem Einschmelzen und auch noch in der ersten Hälfte des eigentlichen Frischprocesses bildet sich Rohschlacke, Drittel- oder Singulosilicat von Eisenoxydul, $3\,FeO\,.\,SiO_3$ mit 30 Proc. Kieselsäure und 70 Proc. Eisenoxydul, indem die Kieselsäure theils durch Oxydation des Siliciums des Roheisens, theils von dem demselben anhängenden Sande, theils aus der Asche des Brennmaterials geliefert wird. In diese Schlacke treten auch die im Roheisen enthaltenen fremden Bestandtheile, Schwefel, Phosphor und Mangan ein, indem diese Stoffe theils durch den Sauerstoff der Gebläseluft, theils durch den Sauerstoff eines Theils des in der Gaarschlacke enthaltenen Eisenoxyduloxyds in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Manganoxydul umgewandelt werden. Die Rohschlacke, das drittelkieselsaure Eisenoxydul, wird weder von Kohle, noch von Kohleneisen in der Rothgluth verändert, erst in sehr hoher Temperatur wird Eisenoxydul reducirt und metallisches Eisen abgeschieden.

Die Rohschlacke nimmt beim Fortschreiten des Frischprocesses immer mehr Eisenoxydul oder Oxyduloxyd auf, welches sich fortwährend bildet, und verwandelt sich in Gaarschlacke, ein Gemenge von Dritteleisensilicat mit Eisenoxyduloxyd. Dieses zersetzt sich schon bei Rothglühhitze mit dem Kohleneisen, indem unter Zurücklassung des Drittelsilicats das Eisenoxyduloxyd von dem Kohlenstoff zu metallischem Eisen reducirt wird und dadurch, als Zuschlag beim Einschmelzen des Roheisens gegeben, die Wirkungen des atmosphärischen Sauerstoffs wesentlich unterstützt. Es oxydirt sich stets mehr Eisen, als auf diese Weise wieder reducirt wird, und der Verlust daran kann nur durch zweckmäßige Benutzung der Schlacken theilweise wieder ausgeglichen werden.

Während des Einschmelzens ist die Beschaffenheit der Schlacke und der Gang im Feuer sorgfältig zu beobachten, weil danach die weitere Arbeit einzurichten ist. Hat sich die Schlacke nämlich so hoch angesammelt, daß sie mit den Ausschmiedestücken in Berührung kommt, so muß sie abgestochen werden. Durch Einstoßen einer Brechstange (Spett) in den Heerd läßt sich das Erforderliche wahrnehmen. Fühlt sich die Masse sehr flüssig an und zeigt sich beim Herausziehen des Spettes an demselben eine sehr flüssige Masse mit Eisenkörnern, die nach dem Erkalten leicht vom Stabe abspringen, so sind dies Kennzeichen des Rohganges. Es muß alsdann die Rohschlacke abgelassen und Gaarschlacke zugesetzt werden, um den Rohgang in Gaargang überzuführen. Man darf jedoch nicht zu viel Gaarschlacken zusetzen, damit das Eisen nicht zu rasch gaart, weil sonst die fremden Beimengungen sich nicht gehörig abscheiden. Die Kunst des Arbeiters besteht demnach darin, einen solchen Gang im Heerde hervorzubringen, bei dem nicht nur alles Fremdartige abgeschieden wird, sondern auch das Frischen mit dem geringsten Aufwand an Zeit und Brennmaterial geschieht. Das Abstechen der Schlacke geschieht dadurch, daß der Frischer mit dem spitzen Schlackenspieß durch das Gestübbe sticht, womit die Schlackengasse (Lachtsohle) angefüllt wird, und in den Heerd stößt. Man darf aber nicht zu tief in den Heerd eindringen, um zu verhüten, daß flüssiges Eisen mit ausläuft und um noch etwas Schlacke im Heerde zu behalten, die das Eisen durch plötzliche Einwirkung des Windes vor dem Verschlacken schützt.

Die Rohschlacke fließt beim Abstechen dünn und mit rother Farbe, erkaltet leicht und bläht sich dabei auf. Nach dem Erkalten bekommt sie eine unganze Oberfläche, besitzt eine schwarzgraue Farbe, metallischen Glanz, ist oft bunt angelaufen, zuweilen porös, stets aber krystallinisch und häufig vollständig in schwarzen oder gelbbraunen Krystallen nach der zweigliedrigen Form des Olivins krystallisirt, rhombische Prismen mit einer auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzten Zuschärfung, sogenannte Rectanguläroctaeder.

Das auf dem von unten gekühlten Frischboden angekommene, theilweise schon gefrischte und von fremden Beimengungen gereinigte Eisen ist weiß geworden und dadurch zum Frischen vorbereitet (S. 280).

B. Zweite Periode. Das Frischen oder die Bildung von geschmeidigem Eisen. Mit dieser Periode theilt sich der deutsche Frischproceß in mehrere Varietäten auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Roheisensorten beim Einschmelzen.

Einige der hauptsächlichsten sind folgende:

1) Das Klumpfrischen. Reines graues mit gaarenden Zuschlägen niedergeschmolzenes Eisen bildet auf dem Frischboden einen teigartigen halbgaaren Klump, welcher umgewandt, mit der Brechstange ganz über die Form gebracht und unter gehörigem Wenden als Gaareisen niedergeschmolzen wird. Dieses Verfahren, bei reinem Roheisen und guten Kohlen zulässig, liefert ein gutes Feinkorneisen, die Arbeit im Heerd ist verhältnißmäßig leicht und das Feuer ist wegen des gewöhnlich rohschmelzigen Materials flach und eng, der Wind nicht zu stechend.

Bei dem zu Königshütte am Harze früher üblichen Klumpfrischen resultirten von 100 Pfd. Roh-

eisen 71,8 bis 73,3 Pfd. Stabeisen und auf 100 Pfd. von letzterem gingen 24,9 bis 26 Cubikfuß Holzkohlen.

2) Das Durchbrechfrischen. Ein unreines, Schwefel und Phosphor enthaltendes graues Roheisen schmilzt man roh ein bei tieferem Feuer und stechenderem Winde, theilt die niedergeschmolzene Masse mit der Brechstange in viele kleine Stücke, die einzeln vor die Form gebracht und gaar gemacht werden. Man erkennt die Gaare an der blendend weißen Farbe und der Zähigkeit des Eisens, rohe Stellen an der dunkelrothen Farbe. Die einzelnen gaaren Stücke werden alsdann zu einem Klump zusammengeschmolzen, welcher entweder nochmals vor der Form gaarend niedergeschmolzen oder noch zu wiederholten Malen aufgebrochen, d. h. in Stücke getheilt wird, die bis zum Gaarwerden vor der Form behandelt werden. Schließlich erhält man aber immer nur einen Klump (Luppe). Dieses Verfahren erfordert viel Zeit und Brennmaterial und der Eisenverlust ist bedeutend, wenn nicht gewandte rüstige Arbeiter vorhanden sind. Das Product fällt leicht ungleichartig aus.

3) Das combinirte Klump- und Durchbrechfrischen, wobei man das ziemlich gaar eingeschmolzene Eisen anstatt in viele in 3 bis 4 Stücke theilt, welche wie beim Durchbrechfrischen weiter behandelt werden. Mit einem geringeren Zeit- und Brennmaterialaufwand stellt man aus nicht allzu unreinem Roheisen ein gutes Stabeisen dar. Dieses am Harze meist gebräuchliche Verfahren, welches roher als beim Klumpfrischen und gaarer als beim Durchbrechfrischen ausgeführt werden muß, zerfällt in drei Hauptoperationen:

a) Das Gaareisenmachen. Man läßt die Rohschlacke (S. 289) so rein als möglich ab, damit der Wind besser einwirken kann und schädliche Bestandtheile nicht wieder aus derselben ins Eisen aufgenommen werden, räumt das Gestübbe und die kleinen Kohlen aus dem Heerd von dem eingeschmolzenen Eisen ab und deckt größere Kohlen so darüber, daß der Wind die Oberfläche des Eisens bestreichen kann. Mit einer $1\frac{1}{2}$ Quadratzoll dicken, vorn etwas zugespitzten Brechstange fährt man in den Heerd, bricht kleine Quantitäten Roheisen auf, bringt sie in den Wind und läßt diesen so lange durchstreichen, bis die blendend weiße Farbe gebildetes Gaareisen anzeigt. Dieses dient bei dem nachherigen Aufbrechen als Unterlage für das rohe Eisen. Haben sich solche kleine Mengen gaaren Eisens gebildet und bemerkt man, mit dem Spieße auf der Eisenfläche hinfahrend, eine zähe Masse an dem Spieß, welche schwer davon zu trennen ist und blendend weiße Funken umhersprüht, so schreitet man

b) zum Auf- oder Durchbrechen des Eisens. Zuerst wird das an der Gichtseite befindliche Eisen aufgebrochen und auf den Heerdrand zurückgelegt, damit es nicht bei der weiteren Arbeit auf den Grund des Heerdes kommt und dann dem Gaaren entgegenwirkt. Dann bricht der Frischer weiter nach der Mitte zu auf bis nach der Form hin. Für den Fall, daß das Eisen schon gaar genug ist, läßt man es zu einem Klumpen zusammenballen, wenn nicht, so zerbricht man die noch rohe Masse in mehrere Stücke, wie beim Durchbrechfrischen, vertheilt diese auf angemessene Weise auf untergeschürte Kohlen im Feuer und bedeckt sie mit den zurückgelegten rohen Brocken, die dann mit Kohlen überschüttet werden. Man läßt Alles zu einem Klumpen niedergehen, den man nöthigenfalls noch ein oder mehrere Male aufbricht, bis zuletzt der Klump hinreichend gaar geworden ist. Derselbe wird dann, da er theilweise noch ungaare Stellen enthält, gehoben, abgerückt und, nach dem Reinigen des Heerdes unter der Form, auf Kohlen in derselben Lage zum Niederschmelzen vorbereitet. Dadurch erhalten die Luppen unten eine gaarere Grundlage und das Eisen wird besser, indem für die roheren Partien des Obertheils vom Klump zuletzt, wo der Proceß des Einschmelzens langsamer geht, noch Zeit und Gelegenheit genug vorhanden ist, um gaar zu werden. Es beginnt nun

c) die Luppenbildung und die Beendigung des Processes. Man schwächt das Gebläse, sucht alle auf dem Heerde zerstreuten gaaren Eisenstücke zusammen und bringt sie auf den größeren von Kohlen entblößten Klump, von welchem noch rohe Stellen abgestoßen und gaarend niedergeschmolzen werden. Zuletzt wirft man eine Schaufel voll gaare Schlacken auf den Klump (Luppe), bedeckt ihn mit wenigen kleinen Kohlen zum Schutz gegen den Wind, hebt die Luppe mit dem Spett in die Höhe, worauf dieselbe mit Luppenhaken herab auf die Hüttensohle gezogen wird. Hier erhält sie einige Schläge mit dem Fäustel, um sie von der anhaftenden zusammengesinterten Gaarschlacke (Schwahl) zu befreien, theils aber auch, damit bei zu lockerer Oberfläche durch die Schläge des Hammers keine Stücke abspringen. Der am Ende des Processes entstehende Schwahl ist so arm an Kieselsäure und so reich an Eisenoxydul-oxyd, daß er nicht mehr verglast, sondern zusammengesintert ist. Derselbe wirkt noch kräftiger als die Gaarschlacke als gaarender Zuschlag beim Einschmelzen. Die Gaarschlacke, welche sich bei den letzteren Operationen im Heerde bildet, fließt kaum, kann deshalb gewöhnlich nicht abgestochen, sondern muß mit dem Schlackenspieß aus dem Heerd geräumt werden. Sie besitzt in der Hitze eine blendend weiße Farbe, erstarrt langsamer als die Rohschlacke, ist schwerer, eisengrau, metallisch schimmernd, mit dichtem Bruch. Ihre Zusammensetzung (S. 289) ist sehr verschieden und ihr Eisengehalt um so größer, je später sie sich gebildet hat, stets aber ein Gemenge von Dritteleisensilicat (Rohschlacke) mit Eisenoxyduloxyd.

Man verarbeitet $2\frac{1}{2}$ Ctnr. Roheisen jedes Mal in 4 bis 5 Stunden und verbraucht bei einem durchschnittlichen Eisenabgang von 24 Proc. etwa auf 100 Pfd. Stabeisen 16 bis 20 Cubikfuß harte oder 21 bis 26 Cubikfuß Fichtenkohlen. In Schweden beträgt der Eisenabgang bei der deutschen Frischschmiede 17 Proc. und man verbraucht auf 100 Pfd. Stabeisen 32 Cubikfuß Kohlen.

4) Das Anlauffrischen weicht darin von den vorhergehenden Methoden ab, daß man nach dem Einschmelzen im Eisen eine Brechstange, den Anlaufstab oder Kolben, umdreht, an welcher sich das Frischeisen ansetzt. Nachdem sich bei öfterer Wiederholung dieser Procedur ein Quantum von 16 bis 20 Pfd. Eisen an den Stab gesetzt hat, wird dasselbe ausgeschmiedet und

vom Anlaufstab abgehauen. Die zuletzt übrig bleibende Luppe wird für sich ausgeschmiedet und liefert Eisen von minderer Qualität.

In Oberschlesien liefert ein Frischfeuer wöchentlich 45 Ctnr. Anlaufeisen; 100 Pfd. Roheisen geben 72 Pfd. Stabeisen und auf 100 Pfd. von letzterem verbraucht man 20 Cubikfuß Holzkohlen.

5) Die Franche-Comté-Schmiede, in Frankreich und Schweden üblich, liefert für einen kleineren Betrieb das billigste Stabeisen, nur ist die Qualität eine mindere. Sie ist dadurch charakterisirt, daß schon während des Ausschmiedens der Luppenstücke der eigentliche Frischproceß ausgeführt wird, d. h. die niedergeschmolzene Partie des Roheisens vor den Wind geschafft und hierdurch die Arbeit beschleunigt wird, und zwar in der Weise, daß nach beendigtem Ausheizen das eingeschmolzene Roheisen in der Gaare so weit fortgeschritten ist, daß meistens nur noch ein einmaliges, höchstens zweimaliges Aufbrechen nothwendig wird. Dadurch wird jedoch der Proceß des Ausschweißens im Heerde gestört und schlechtere Hitzen sind Folgen davon.

In Schweden beträgt der Eisenabgang bei dieser Frischmethode 16 Proc. und der Kohlenverbrauch auf 100 Pfd. Stabeisen 24 Cubikfuß.

C. Dritte Periode. Das Ausschmieden der Luppe (Dachels) oder des Deuls.

Nachdem die aus dem Heerde gezogene Luppe mit dem Hammer beklopft ist, wird dieselbe auf den Ambos gelegt und ihr durch anfangs langsame, dann raschere Schläge eines Stirn- oder Aufwerfhammers eine gleichförmige und zwar so viel als möglich cubische oder oblonge Gestalt ertheilt (das Zängen der Luppe). Dann wird dieselbe mittelst des Setzeisens unter dem Hammer in mehrere Stücke (Schirbel, Luppenstücke, Masseln, Zaggeln) zerschroten, welche während des Einschmelzens des Roheisens im Frischfeuer ausgeschweißt und nach bestimmten Maßen ausgeschmiedet werden. Dabei tritt noch ein Gaaren der Schirbel ein, was der Gichtschirbel am meisten nöthig hat. Derselbe muß dem Winde am meisten ausgesetzt und bei starker Weißgluth völlig gaar gemacht werden. Der Kolben, das an dem ausgeschmiedeten Stab befindliche dicke Ende, wird dann ebenfalls ausgeschmiedet.

Bei dem deutschen Frischproceß resultiren nachstehende Producte:

1) Stabeisen, Schmiedeeisen, Frischeisen, geschmeidiges Eisen, von faseriger oder körniger Textur, mehr oder weniger hart je nach dem Kohlenstoffgehalt, zuweilen mit geringen Mengen Phosphor, Schwefel, Silicium rc. verunreinigt, wie aus nachstehenden Analysen hervorgeht, welche sich aber auch auf andere, als die nach der deutschen Frischmethode erhaltenen Stabeisensorten beziehen:

	Chem. geb. Kohlenstoff.	Mech. geb. Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.	Mangan.	Kupfer.
1)	0,26		0,03	—	—	0,05	—
2)	0,293		Spur	—	0,077	—	—
3)	0,24		0,025	—	Spur	Spur	—
4)	0,387		—	—	—	—	—
5)	0,380	0,20	0,014	—	—	0,303	0,320
6)	0,354	Spur	0,024	—	—	0,240	0,446
7)	0,238	0,080	0,024	—	—	0,384	0,240
8)	0,237	0,260	Spur	—	—	0,294	0,112
9)	0,104	0,220	0,067	—	—	0,317	0,048
10)	0,660	Spur	Spur	—	—	0,288	0,048
11)	0,144		0,07	—	0,51	Spur	—
12)	0,073		—	0,006	—	—	—
13)	0,092		0,026	0,00675	—	—	—
14)	0,0876		0,0769	0,00715	—	—	—
15)	0,0265		Spur	0,00244	—	—	—
16)	0,0223		0,0178	0,0006	—	—	—
17)	0,01–0,1569		Spur	Spur	—	—	—
18)	0,0169		0,1298	Spur	—	—	—
19)	0,066		Spur	Spur	—	0,231	—
20)	0,087	—	0,115	0,220	0,034	—	—
21)	0,054	—	0,028	0,055	Spur	Spur	—
22)	0,087	—	0,056	0,632	0,005	—	—
23)	0,386	—	0,252	0,757	Spur	Spur	—
24)	0,272	—	0,062	0,234	—	—	—
25)	0,340	—	Spur	—	0,066	—	—
26)	0,518	—	0,593	0,037	—	—	—
27)	—	—	0,024	0,001	0,002	—	—
28)	0,11	—	0,26	0,06	0,11	—	—
29)	Spur	—	—	0,02	Spur	Spur	—
30)	0,218	—	—	0,402	1,102	—	—
31)	0,281	—	—	0,371	1,966	—	—

1) Bestes Danemoraeisen nach Thompson. 2) und 3) Schwedisches Eisen nach Gay-Lussac und Wilson. 4) Desgleichen, sehr hart, beste Sorte nach Karsten. 5) bis 10) Stabeisen von Mägdesprung am Harz nach Bromeis, und zwar 5) bis 7) nach schwäbischer Methode gefrischt, 8) bis 10) nach Mägdesprunger Methode, wobei 8) etwas härter als die vorigen Sorten, 9) sehr gut und weich, 10) härter und sehr dicht ist. 11) Kaltbrüchiges Stabeisen aus dem Moseldepartement. 12) Gewöhnliches Siegensches Stabeisen nach Karsten. 13) bis 18) Schlesische Eisensorten nach Karsten, und zwar 13) und 14) aus Rybnik, 15) und 16) von Kreuz-

burger Hütte, 17) und 18) von Malapane, verschiedene Proben. 19) Stabeisen aus Eisenerzer großluckigem Roheisen, am Schwallboden gefrischt, nach Widtermann. 20) bis 23) Schwedische Eisensorten nach Henry, in England zu Cementstahl verwandt. 24) und 25) Russisches Eisen nach Henry. 26) und 27) Von Königshütte am Harz nach Kuhlemann und Streng. 28) Von Zorge am Harz nach Schilling. 29) Englisches Bessemereisen nach Abel. 30) und 31) Nach Tookey; die Analysen erweisen, daß aus schwefel- und phosphorhaltigem Roheisen sich kein gutes Bessemereisen darstellen läßt. Andere Sorten davon enthielten 0,04 bis 0,09 Proc. Kohlenstoff.

2) Eisenfrischschlacken und zwar rohe und gaare von den oben angegebenen Eigenschaften.

Die rohen Schlacken vom Anfange des Frischprocesses haben häufig die Zusammensetzung und Krystallform des Chrysoliths, $3\,FeO \,.\, SiO_3$. Bei kieselerdereichem Roheisen bestehen sie wohl aus $3\,FeO \,.\, 2\,SiO_3 + 2\,(3FeO \,.\, SiO_3)$. Analysen:

	Kieselsäure.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Magnesia.	Kalkerde.	Thonerde.	Kali.	Phosphorsäure.
1)	32,4	60,2	2,4	1,0	0,9	2,0	—	—
2)	32,35	62,04	1,41	—	—	—	0,29	—
3)	32,4	57,3	4,5	—	2,8	3,0	—	—
4)	32,15	65,31	1,67	0,50	0,56	Spur	—	—
5)	38,55	44,48	11,05	—	3,13	3,15	—	—
6)	31,2	67,3	0,7	—	—	—	—	—
7)	31,16	67,24	—	0,65	—	—	—	—
8)	28,0	61,2	6,7	2,4	0,9	0,2	Spur	—
9)	17,2	61,3	0,5	0,1	2,7	0,2	—	16,5

1) bis 4) Schlacke aus Harzer Frischfeuern; 1) von Silbernaaler Hütte nach Metzger, 2) von Gittelde nach Walchner, 3) von Mägdesprung nach Wiegand, 4) von Königshütte nach Welkner. 5) bis 7) Schwedische Schlacken; 5) von Skebo, sehr roh, nach Karsten 6) und 7) von Mitscherlich. 8) Schlacke von Rybnik in Schlesien nach Karsten. 9) Schlacke von Torgelow in Pommern, vom Verfrischen eines phosphorhaltigen Roheisens, nach Berthier.

Die Gaarschlacken haben die Zusammensetzung $m\,(3FeO \,.\, SiO_3) + n\,(6\,FeO \,.\, SiO_3)$ mit mechanisch eingemengtem Magneteisen, $FeO \,.\, Fe_2O_3$. Analysen:

	Kieselsäure.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Magnesia.	Kalkerde.	Thonerde.	Kali.	Eisenoxyd	Phosphorsäure.	Natron.
1)	21,0	75,5	—	—	—	3,5	—	—	—	—
2)	10,5	84,8	1,7	—	—	3,0	—	—	—	—
3)	19,15	65,12	3,75	—	—	1,25	—	10,03	—	—
4)	11,10	84,30	2,80	1,05	0,13	0,09	Spur	—	—	—
5)	18,1	61,2	[illegible],7	2,4	0,9	0,2	—	—	—	—
6)	5,6	85,5	—	—	2,4	0,1	—	—	—	—
7)	13,9	82,9	—	—	—	—	—	—	—	—
8)	8,12	67,76	5,47	2,65	4,51	0,13	0,47	9,13	0,11	0,43
9)	9,86	69,48	5,49	2,54	5,05	0,22	0,64	5,74	0,17	0,57
10)	17,52	58,34	6,92	3,50	7,36	0,23	—	5,12	0,11	—
11)	11,33	54,00	9,23	1,24	6,45	0,11	0,62	16,18	0,29	0,53

1) bis 3) Harzer Gaarschlacken nach Metzger, Lampadius und Wiegand. 4) und 5) Schlacke von Rybnik in Schlesien nach Karsten. 6) Schlacke von Torgelow, von phosphorhaltigem Roheisen, nach Berthier. 7) Von der schwedischen Wallonschmiede nach Winkler. 8) bis 11) Vom Frischen am Schwallboden zu Reichenau nach Widtermann; 8) gute Schlacke, 9) Schwallboden, 10) zu gaar, 11) vom Rohgang.

3) Schwahl, Schwall, Weich, Sinter, sehr gaare Schlacke, welche erstarrt aus dem Frischheerd geräumt wird.

4) Stockschlacke, Stockweich, welche beim Zängen der Luppe ausgepreßt wird und sich am Hammerstock sammelt. Sie ist eisenreicher, gaarer, als Gaarschlacken und Schwahl.

5) Hammerschlag, Glühspan, Schmiedesinter, besteht aus $4\,FeO \,.\, Fe_2O_3$, bildet sich beim Schweißen und Ausschmieden der Stäbe und wirkt ebenfalls stark gaarend.

6) Frischfeuergase von verschiedener Zusammensetzung, je nach der Periode des Frischprocesses. Dieselben enthalten nach Ebelmen während der ersten Periode, des Einschmelzens, 64 bis 75 Proc. Stickstoff, 2 bis 15 Proc. Kohlensäure, 8 bis 28 Proc. Kohlenoxydgas und 1 bis 7 Proc. Wasserstoff; nach dem Rohaufbrechen und während des Gaaraufbrechens 75 bis 83 Proc. Stickstoff, 9 bis 12 Proc. Kohlensäure, 0,5 bis 9 Proc. Kohlenoxyd, 0 bis 3 Proc. Wasserstoff und 1 bis 7 Proc. Sauerstoff. Die Mengen des Stickstoffs und Sauerstoffs nehmen mit dem Proceß zu, die der übrigen vermindern sich.

Ebelmen's Analysen haben das überraschende Resultat geliefert, daß die Frischfeuergase mehr oder weniger Kohlenoxydgas enthalten, während man bei der Verbrennung der Kohle in der niedrigen Kohlenschicht fast nur Kohlensäure erwarten sollte.

Der große Holzkohlenverbrauch bei dem Heerdfrischen und der noch besondere Brennmaterialaufwand zum Glühen des auszureckenden Eisens in einem Flammofen (zur Erzeugung von 1 Pfd. Stabeisen aus den Erzen wird die Kohle aus 16 bis 20 Pfd. Holz aufgewandt, wovon etwa $^1/_3$ auf die Erzeugung des Roheisens aus den Erzen, $^2/_3$ aber beim Verfrischen des Roheisens aufgehen) haben Veranlassung zur Benutzung der aus den Frischfeuern entweichenden Flamme in der Weise gegeben, daß man in dadurch geheizten Glühöfen entweder das zu frischende Eisen glühend macht, oder das abzuschweißende Eisen vorwärmt und den auszuschmie-

benden oder auszuschmelzenden Kolben vorwärmt ɪc. Gleichzeitig kann auch die Gebläseluft für die Frischfeuer dadurch erhitzt werden. Man benutzt dabei die in den Gasen aufgehäufte Wärme und steigert durch nachträgliche Verbrennung des darin enthaltenen Kohlenoxydgases die Intensität jener Wärme. Der Puddelofenbetrieb ist mit solchen Frischfeuergasen mit schwankendem Erfolg ausgeführt und hat viel Mißliches, während der Glühofenbetrieb ohne alle Schwierigkeit ist. Man braucht nur den Raum über dem Frischfeuer von allen Seiten bis auf die Arbeitsseite hinreichend eng zu schließen und für die Ableitung der Gase durch einen passenden Canal in den Glühofen und Vertheilung der Flamme darin zu sorgen. Kars hat eine sehr zweckmäßige Construction eines solches Apparats angegeben.

II. Die Wallonschmiede. Die Wallonschmieden, von denen es auch verschiedene Varietäten giebt, sind dadurch charakteristisch, daß der Ausheizproceß vom Frischprocesse getrennt ist, wodurch man bei gutem Rohmaterial ein ausgezeichnetes Stabeisen erlangt.

Diese Methode ist in Schweden ausschließlich zum Verfrischen des Roheisens aus den Danemoraerzen (S. 118) in Anwendung, wobei das Material für die Darstellung des vorzüglichen englischen Gußstahls, Cementstabeisen, erfolgt. Nach einer anderen Methode verfrischt, giebt dieses Roheisen ein weniger gutes Product und für andere Roheisenarten empfiehlt sich dieser Proceß zur Nachahmung nicht wegen des großen Eisenabbrandes und Kohlenverbrauches.

Nach Tunner ist Herstellung und Windführung auf einen sehr hitzigen Gang eingerichtet. Der 2 Zoll starke Frischboden ruht auf einer 3 Zoll dicken Schicht von gepochter Schlacke, welche einen mit Abzügen versehenen gußeisernen Kasten zur Unterlage hat. Der Formzacken hat einige Neigung in den Heerd, der Gichtzacken neigt sich bedeutend mehr aus demselben. Der Vorheerd ist unter der Arbeitsplatte mit Mauerwerk ganz geschlossen, weil die Schlacke nicht abgestochen wird. Die Entfernung vom Formmittel bis Hinterzacken beträgt $10^1/_2$ bis $11^1/_2$ Zoll, bis Anfang der 12 Zoll breiten Arbeitsplatte 18 bis 20 Zoll, vom Formzacken bis Gichtzacken 22 bis 24 Zoll in der Formhöhe. Der Heerd ist tief unter der Form 7 bis 8 Zoll, unter dem oberen Rande des Hinterzackens 14 bis 15 Zoll, unter der Arbeits- und Gichtplatte 15 bis 18 Zoll. Die rechtwinklig am Formzacken stehende Form hat nur wenig Neigung, an der Mündung 20 bis 25 Linien Weite, 16 bis 17 Linien Höhe und ist $3^1/_2$ Zoll vom Formzacken entfernt.

Die ebenfalls halbrunde Düsenmündung ist etwas größer als die Formmündung und steht 4 Zoll von letzterer ab.

Das Einschmelzen des im Bruche strahligen oder stark halbirten Roheisens geschieht in der Weise, daß man 2 Gänze von etwa 9 Zoll Breite, 15 bis 18 Fuß Länge und 3 bis 4 Zoll Dicke an dem einen und 1 bis 2 Zoll am anderen Ende, neben einander liegend, über den Hinterzacken her der Form nähert. In etwa 20 Minuten schmilzt man 70 Pfd. Roheisen ein, wobei man aber keine reine Schlacke, sondern eisenreichere Stockschlacke, sogenannte Frischbrocken, zur Bildung des Feuersaftes aufsetzt, so daß ein auffallend trockner, hitziger Gang entsteht und ein Schlackenabstich nicht nothwendig wird. Gleich nach dem Einschmelzen der ersten Partien des Roheisens werden mit der Brechstange einmal auf der Formseite alle Eisentheilchen von unten und von der Seite nach der Heerdmitte vor den Wind geschafft, dann verfährt man ebenso von der Gichtseite. Bei der leichten Frischbarkeit des Roheisens und dem beständigen Arbeiten mit Brechstangen ist das Eisen während des Einschmelzens schon so weit gaar geworden, daß man zum Gaaraufbrechen und Luppenschmelzen schreiten kann. Die mit Kohlen bedeckt gehaltene Luppe wird zum ersten Mal über die Form gebracht und dann während 5 Minuten unter stetem Zuführen mit der Brechstange von der Windseite nach der Mitte eingeschmolzen.

Die nun ausgebrochene Luppe hat eine Länge und Breite von etwa 12, höchstens 15 Zoll und verhält sich unter dem 5 bis 6 Ctnr. schweren Hammer trocken, auf der unteren Seite zuweilen etwas roh. Die Zeit für eine Luppe dauert 25 bis 30 Minuten und nach 8 Luppen wechselt das Arbeiterpersonal, so daß oft frische Kräfte an die Reihe kommen.

Eine Eigenthümlichkeit des Processes besteht noch darin, daß beim Beginn einer Charge der Schirbel, zu welchem die letzte Luppe gedrückt wurde, immer im Frischheerd die erste Hitze erhält und dann erst im Schweißheerd weiter behandelt wird, wonach eine ganz vollständige Trennung zwischen Frisch- und Schweißproceß nicht stattfindet. Der Frischproceß wird dadurch beschleunigt. Man hält den Schirbel mit einer Zange möglichst steil längs der Stübbe des Vorheerdes nieder, um das gleichzeitige Einschmelzen des Roheisens und das beinahe continuirliche Arbeiten mit der Brechstange nicht zu stören. Kommt der Schirbel dabei in eine schiefe Lage, so wird er gewendet und wieder in Ordnung gebracht, beim Beginn des Gaaraufbrechens aber auf einen Augenblick auf die Arbeitsplatte gezogen, während des Niederschmelzens der Luppe in eine horizontale Lage gebracht, indem man ihn anfangs mehr nach der Windseite, dann aber in die Mitte des Heerdes schafft und ihn vor dem Ausbrechen der Luppe unter den Hammer bringt, um dort am schweißenden Ende ganz gemacht und sofort zum Ausheizheerd abgegeben zu werden. Die Hitze, welche der Schirbel auf diese Weise erhält, ist eine schlechte und sengende, das dabei weggeschmolzene Eisen kommt aber dem Frischproceß zu Gute.

Dadurch, daß eine geringe Eisenmenge bei viel Wind, einem hitzigen trocknen Gange und dem fast steten Arbeiten mit der Brechstange im Heerde behandelt wird, erfolgt, allerdings mit einem bedeutenden Eisenabgange und großem Aufwand an Kohlen, aus einem ohnehin reinen Frischroheisen ein Stabeisen von ausgezeichneter Qualität.

Das völlige Ausheizen der Schirbel geschieht in einem gewöhnlich offenen Heerd, wobei die Formwand und der bei 8 Zoll unter der Form liegende Boden von Gußeisen sind und Form- und Düsenmündung etwas mehr als den halben Durchmesser von denen beim

Frischheerde haben, die Lage derselben ist ziemlich die gleiche. Jeder Schirbel erhält 6 bis 8 Hitzen, bis er zu einem Stabe von 2½ Zoll Breite und ½ Zoll Dicke ausgereckt ist. Die vielen und starken Schweißhitzen, das Schmieden unter kräftigen Hammerschlägen, die genaue Untersuchung jedes Stabes auf Ungänze und die vollständige Beseitigung derselben durch eine neuerliche Hitze verursachen die Dichte und Reinheit dieses Stabeisens.

Der Kohlenverbrauch bis zum fertigen Stabeisen beträgt 29 bis 32 Cbf. auf den Centner Stabeisen, der Eisenverlust 23 bis 25 Proc. Eine Luppe wird durchschnittlich in 28 Minuten erzeugt, der daraus erfolgte Eisenstab wiegt nahe 60 Pfd. Vom ganzen Roheisengewicht erfolgen 34 Proc. Schlacken, wovon ½ gleich wieder verwendet werden zur Hälfte beim Frischen, zur Hälfte beim Schweißen, ¼ wirft man fort und ¼ kommt zum Schlackenfrischen oder in die Hohofenbeschickung.

III. Die Lancashire-Schmiede mit Schweißheerden oder mit Schweißöfen. Dieselbe gehört zu den Wallonschmieden, d. h. der Ausheizproceß ist vom Frischproceß zur Erlangung einer besseren Eisensorte völlig getrennt, hat ihre Heimath außer in anderen Grafschaften Englands hauptsächlich in Lancashire, ist seit etwa 25 Jahren in Schweden fast allgemein, außer auf den Danemorawerken, und seit einigen Jahren auch in Kärnthen mit dem besten Erfolge eingeführt. Die unter dem Namen Bergmannsschmiede in Schweden ausgeübte deutsche Frischmethode ist mit dem steigenden Preise der Kohlen der Franche-Comté-Schmiede und der Lancashire-Schmiede immer mehr gewichen. Sie wird zur Darstellung eines vorzüglichen zähen Eisens in England mit raffinirtem Kohksroheisen und harten Holzkohlen, in Schweden mit stark halbirtem bis strahligem Roheisen und weichen Holzkohlen betrieben. In jenem Lande wird das erzeugte Luppeneisen mit Steinkohlen in Flammschweißöfen, in diesem sofort auf Cementeisen, Drahteisen 2c. verarbeitet. In Kärnthen verfrischt man weißes, strahliges bis stark halbirtes Roheisen mit Fichtenkohlen hauptsächlich auf besseres Drahteisen.

Die Frischfeuer sind geschlossen, mit Vorglühheerden für das Roheisen und Lufterhitzungsapparaten. Formen und Frischboden werden durch Wasser gekühlt.

Nach Tunner beträgt das jedesmal zu verarbeitende Roheisenquantum nur 110 bis 130 Pfd. und dem entsprechend hat der Heerd nachstehende Dimensionen: Länge nach der Richtung des Windes am Boden 15½, in der Formhöhe 16½ Zoll, Breite von dem Formmittel nach hinten am Boden 7¾, in der Formhöhe 8¼ Zoll, nach vorn bis zur Arbeitsplatte 15 bis 20 Zoll, und die Arbeitsplatte selbst 10 bis 14 Zoll breit; Tiefe vom unteren Rand der Form 6¼ bis 9 Zoll; Neigung des Bodens nach der Gichtseite je nach Beschaffenheit des Roheisens 1 bis 2 Zoll. Der Horizont der Arbeitsplatte über dem oberen Rande der Formmündung 1⅝ Zoll. Die halbrunde Form ist 13 bis 15 Linien weit, 10 bis 12 Linien hoch, 5 bis 10° geneigt und ragt ¾ Zoll in den Heerd. Die kreisrunde Düse von 1 Zoll Durchmesser oder eine halbrunde mit gleichem Querschnitt liegt 2 Zoll hinter der Formmündung. Die Windpressuug beträgt 20 bis 24 Zoll Wassersäule.

Der Proceß, welcher weniger für graues, als für leicht frischendes Roheisen sich eignet, zerfällt in das Einschmelzen des Roheisens, in das eigentliche Frischen und in das Luppenmachen.

Das Roheisen schmilzt sehr rasch, etwa in ½ Stunde ein, weil nicht gleichzeitig ein Ausheizen der vorigen Luppe stattfindet, und hat dann meist die zum Aufbrechen erforderliche teigartige Consistenz. Während des wieder ½ Stunde dauernden Aufbrechens oder Frischens werden die zunächst vor der Form sich bildenden gaaren Partien in die Höhe, aber nie über die Kohlen aufgebrochen, bis endlich alles Eisen über der Form, jedoch noch von Kohlen bedeckt ist, die Schlacke sich aber am Boden des Heerdes befindet. Die große Gleichförmigkeit des erzielten Eisens hat ihren Grund darin, daß die ganze aufgebrochene Eisenmasse immer in der Hitze erhalten wird, dabei die noch vorhandenen rohen, weniger strengflüssigen Partien ausgesaigert und sofort dem Frischproceß wieder unterzogen werden. Nach dem Gaarwerden wird behuf des Niederschmelzens der ganzen Eisenmasse zur Luppe der Heerd an den Seiten gereinigt, der Wind anfangs in Pressung und Temperatur verstärkt, gegen das Ende aber wieder geschwächt. Alle 1½ Stunden erfolgt eine Luppe. Die Luppen werden unter einem schweren Hammer gezängt, das gedrückte Stück unter Walzen zu einem ungefähr 2½ Zoll im Quadrat starken Stabe ausgereckt und mittelst einer Scheere in Zaggeln von gewünschtem Gewicht geschnitten. Bei Mangel an Luppenwalzen theilt man die gezängte Luppe der Länge nach in 3 bis 4 kleinere Stücke und schmiedet jedes einzelne in derselben Hitze zu einem Querschnitt von etwa 3 Zoll Seitenlänge aus. Auf dem Bruche zeigt ein gut bearbeitetes Eisen eine gleichmäßige körnige Textur von lichter Farbe und starkem Glanze.

Beim Frischen beträgt der Eisenverbrand 6 bis 9 Proc. und der Kohlenverbrauch 12 bis 13 Cbf. pro Centner Eisen. Ein Heerd producirt wöchentlich 115 bis 125 Ctnr. Luppeneisen.

Das Schweißen der Luppen geschieht in Schweden entweder in Schweißheerden oder in Schweißöfen, welche erstere unvollkommener arbeiten und bei 9 bis 11 Proc. Eisenverlust 12 bis 14 Cbf. Kohlen pro Centner Stabeisen consumiren.

Vortheilhafter geschieht das Schweißen in Schweißöfen; bei fast demselben oder etwas höherem Eisenverbrand erfordern sie kaum die Hälfte Brennmaterial. Die Schweißöfen werden mit Holz-, Torf- oder Holzkohlengasen geheizt. Bei den mit Holzgasen betriebenen spart man gegen jene mit Holzkohlengasen geheizten bei jedem Centner mindestens 1 Cbf. Kohlen. Der pecuniäre Vortheil der einen oder anderen Methode hängt jedoch von den Localpreisen des Holzes und der Holzkohlen ab.

Was den Betrieb der Schweißöfen mit Torf- oder Holzfeuerung betrifft, so hängt der Erfolg hauptsächlich davon ab, daß das Brennmaterial gehörig getrocknet ist. Dazu hat man in Schweden, nach Tun-

ner, die zweckmäßigsten Einrichtungen. Man leitet die heißen aus den Schweißöfen abgehenden Gase zunächst in eine etwa 12 Fuß hohe, 22 Fuß lange und 7 Fuß breite Funkenkammer, um sie von Staub, Funken und übermäßiger Hitze zu befreien, welche letztere sonst den Inhalt der Dörrkammer entzünden könnte.

Ueber dem Eintritt der heißen Gase an der schmalen Seite ist die Funkenkammer mit einer Oeffnung nach außen versehen, welche in dem offen zu lassenden Theile durch einen Schieber beliebig zu reguliren ist.

Die auf diese Weise gereinigten und abgekühlten Gase treten in die Dörrkammer, wo sie — anstatt wie früher von unten nach oben — das auf einem Lattenrost befindliche Brennmaterial von oben nach unten durchdringen, wobei eine bessere, gleichförmigere Trocknung erfolgt. Die Bewegung der Gase nach unten erreicht man durch einen saugenden Ventilator, einen Exhaustor. In Lesjöfors genügt ein solcher von 60 Zoll Durchmesser, 16 Zoll Breite, mit 400 Umdrehungen in der Minute für 2 Schweißöfen und ein zweiter horizontal gestellter Exhaustor von nahe gleichen Dimensionen mit nur 300 Umgängen für einen zum Trocknen des Torfes eingerichteten Ofen, für welchen die Verbrennungsproducte von einem Lancashireheerde gesaugt werden.

Ein solcher zu Lesjöfors bei den Schweißöfen befindlicher Trockenofen (Fig. 492 und 493) enthält 8 Kammern *a*, jede 8 Fuß im Quadrat, 7 und 9 Fuß hoch an der Seite und Mitte des Gewölbes; nur zwei mittlere, durch welche der Gaszuführungscanal *b* geht, sind etwas schmäler. Nachdem die heißen Gase aus der Schweißhütte nöthigenfalls eine Funkenkammer passirt haben, gelangen sie durch *b* sofort nach der Mitte in *c*, wo sie zu oberst in einen horizontalen Canal *d* treten. Aus diesem führen in die 8 Kammern je 2 Fuchsöffnungen. Jede Kammer hat eine Oeffnung zum Ein- und Austragen *e*. Der Boden derselben *f* besteht aus Latten, der Zug geht zwischen diesen nach unten, wo sich der Gasabführungscanal *g* befindet, in welchen aus jeder Kammer zwei mit Klappen versehene Oeffnungen führen. Mittelst nach außen reichender Zugstangen können diese Klappen regulirt werden.

Fig. 492.

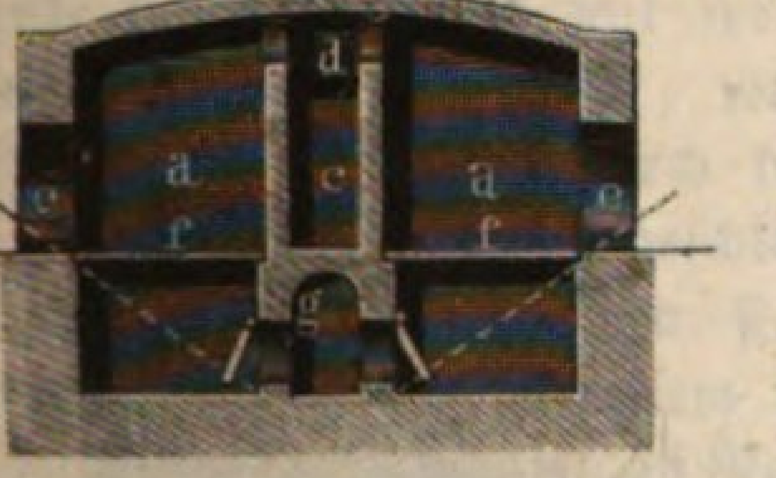
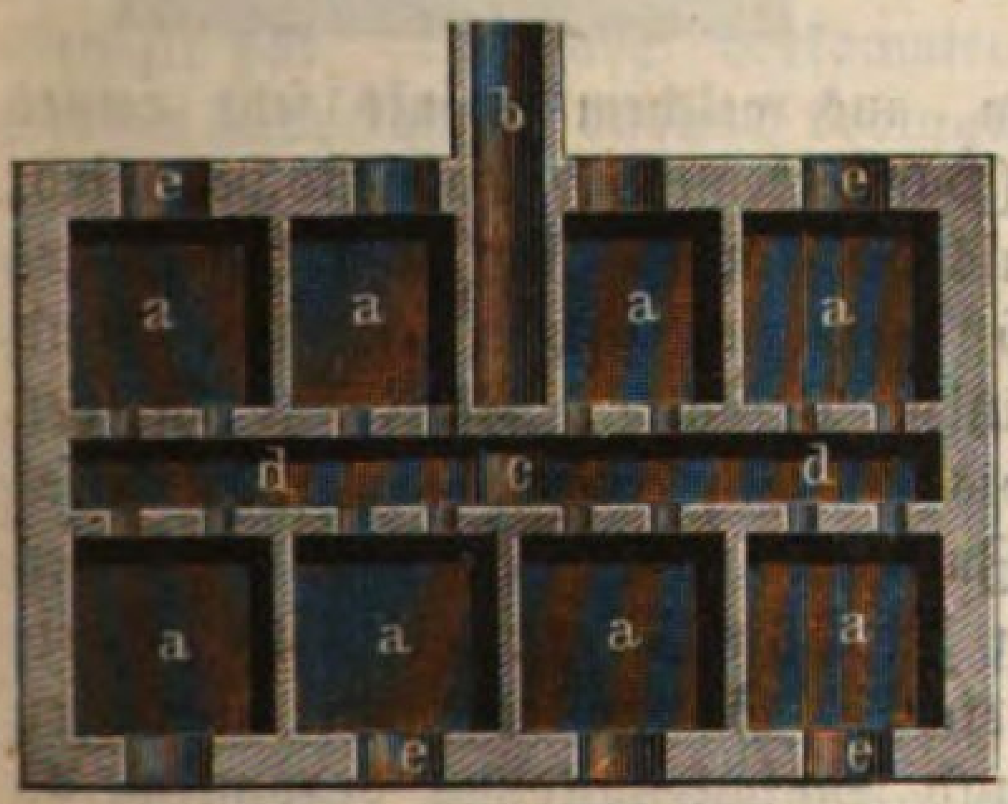


Fig. 493.



Der Eckmann'sche Schweißofen, mit Holz- oder Torfgasfeuerung (Fig. 494 bis 497) ist ein Gebläsegasofen. Fig. 494 Vorderansicht. Fig. 495 Horizontaldurchschnitt nach *CDEF*. Fig. 496 Längenprofil nach *AB*. Fig. 497 Querprofil nach *GHIK*. Die kalte Gebläseluft tritt durch die 1 Fuß weite und 1 Fuß hohe Lade *a* in den glockenförmigen Lufterhitzungsapparat *b*, von 1 Fuß 5 Zoll Durchmesser und 4 Fuß Höhe, circulirt in demselben auf und nieder, streicht durch den Canal *c*, theilt sich am Ende desselben in zwei Stränge *dd*, gelangt zu dem Reservoir *e* von 3 Fuß 2 Zoll Breite, 11 Zoll Höhe und 7 Zoll Tiefe und tritt durch das mit Löchern versehene $1/2$-zöllige schmiedeeiserne Düsenblech *f* in den Verbrennungsraum *g* von 1 Fuß 7 Zoll Weite, 4 Fuß Höhe und 1 Fuß 7 Zoll Tiefe. Das 4 Zoll hohe und 1 Fuß 9 Zoll breite Düsenblech hat 3 Reihen kreisrunder Löcher, zu unterst 12 von je $7/8$ Zoll, in der Mitte 11 zu $6/8$ Zoll und zu oberst 12, wovon die 4 zu beiden Seiten $5/8$, die mittleren 4 aber $7/8$ Zoll Durchmesser haben. Aus dem Windreservoir *e* tritt ein Theil der erhitzten Luft durch das 6 Zoll weite Rohr *h* in den Schürkasten *i*. Durch die stets offen bleibende $3\,1/2$ Zoll weite und 1 Fuß hohe Thür *i* wird das Holz in 10 Zoll langen Scheiten in den Verbrennungsraum *k* geworfen. Damit die Flamme nicht zu dieser Thüröffnung heraustritt, ist letztere an 3 Seiten von einer Wand umgeben, der dadurch gebildete Zwischenraum *l* von oben mit einem niedergeschraubten Eisenblech so geschlossen, daß nur auf zwei gegenüberstehenden Seiten der Thüröffnung spaltenförmige, ungefähr $1/4$ Zoll hohe, schief nach abwärts gerichtete Oeffnungen bleiben, durch welche der durch *h* zugeführte Wind niederströmen muß. Dadurch werden nicht allein die im Verbrennungsraum *g* erzeugten, noch theilweise unverbrannten Gase niedergehalten, sondern auch vollständig verbrannt, ehe sie in den Schweißraum *m*, dann in den Vorglühheerd *n* und nach Umspielung des Lufterhitzungsapparats *b* durch den Canal *o* in die Dörrkammern gelangen. Schweiß- und Vorglühheerd sind von der 6 Zoll breiten, nach innen 4 Zoll und nach dem Feuerraum hin 3 Fuß hohen Feuerbrücke *p* an bis zum Lufterhitzungsapparat 2 Fuß 3 Zoll breit und 8 Fuß lang. Der Schweißraum ist über der Feuerbrücke 9 Zoll, vor der Feuerbrücke 1 Fuß und am Ende bei *p* 8 Zoll hoch; der Vorglühraum hat bei 4 Fuß 6 Zoll Länge 7 Zoll Höhe. Jeder dieser Räume ist mit zwei 9 Zoll weiten und 10 Zoll hohen Arbeitsöffnungen *r* versehen. Die davor befindlichen Thüren *s* sind zum Schutz der Thürrahmen gegen das Abbrennen mit Wasserkühlung durch das schmiedeeiserne Rohr *t* versehen. Der Raum *u*, in welchem sich die beiden Lufterwärmungsapparate befinden, ist 1 Fuß 11 Zoll weit, 4 Fuß 2 Zoll hoch und 3 Fuß 7 Zoll tief; der Canal *o* 11 Zoll weit und 1 Fuß 11 Zoll hoch.

Wird beim Betriebe eines solchen Schweißofens Stabeisen aus Luppenstücken unter 2 Hämmern in größeren Dimensionen ausgeschmiedet und erhält jeder Massel 2 Hitzen, so erzeugt man in der Woche 800 bis 900 Ctnr. Stabeisen bei einem Abbrande von 13 Proc. Eisen und einem Aufwand von $4\,1/2$ bis $5\,1/2$ Cbf. Holz sammt Zwischenräumen, welche etwa 3 Cbf. Holzkohlen entsprechen. Bei den Holzkohlenschweißöfen verbraucht man unter gleichen Umständen 4 Cbf. Holzkohlen. (Tunner, Das Eisenhüttenwesen in Schweden 1858.)

Fig. 494.

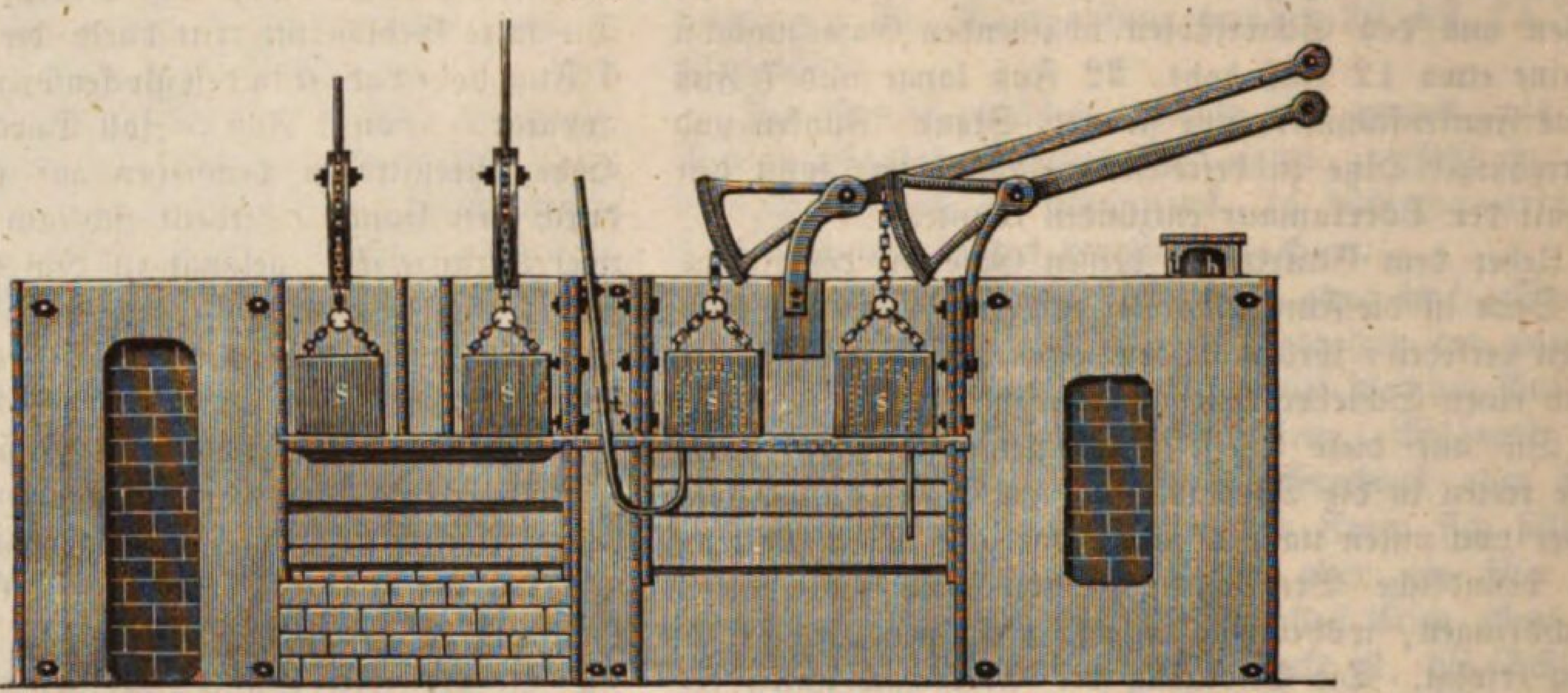


Fig. 495.

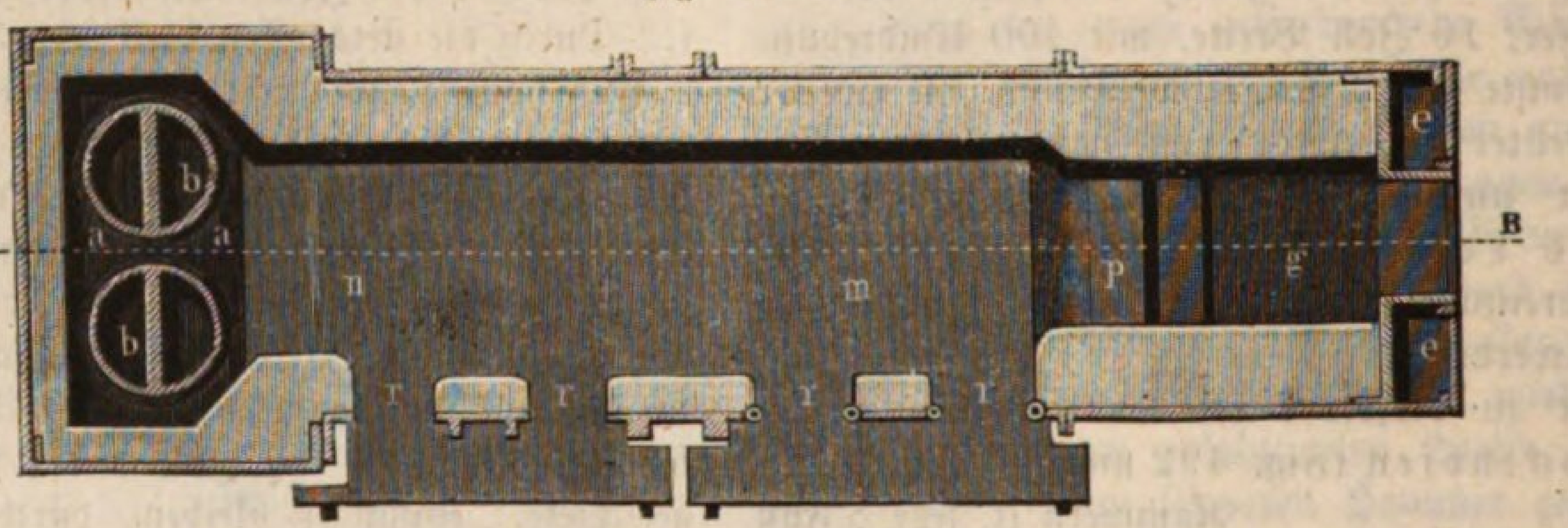


Fig. 496.

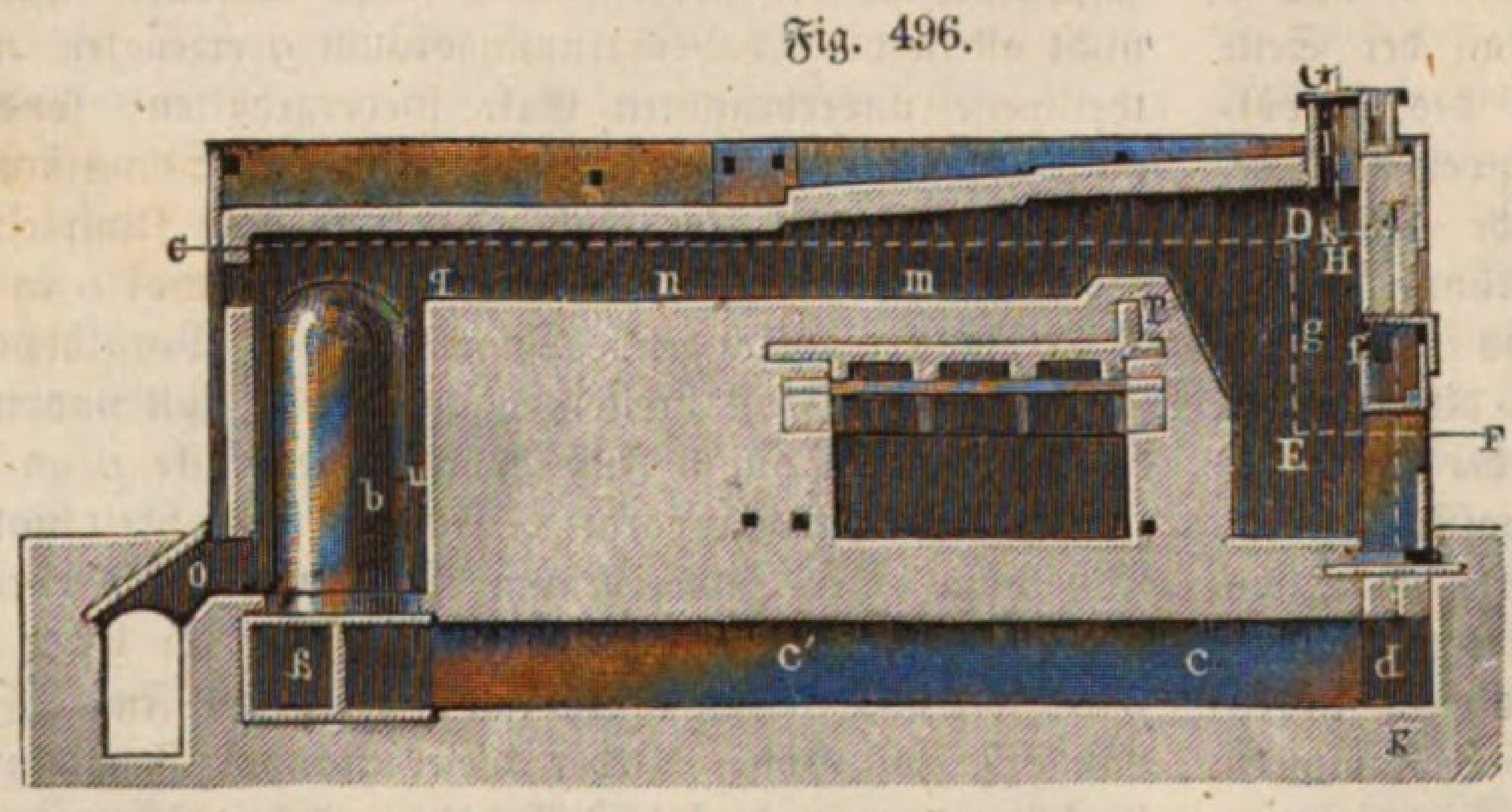
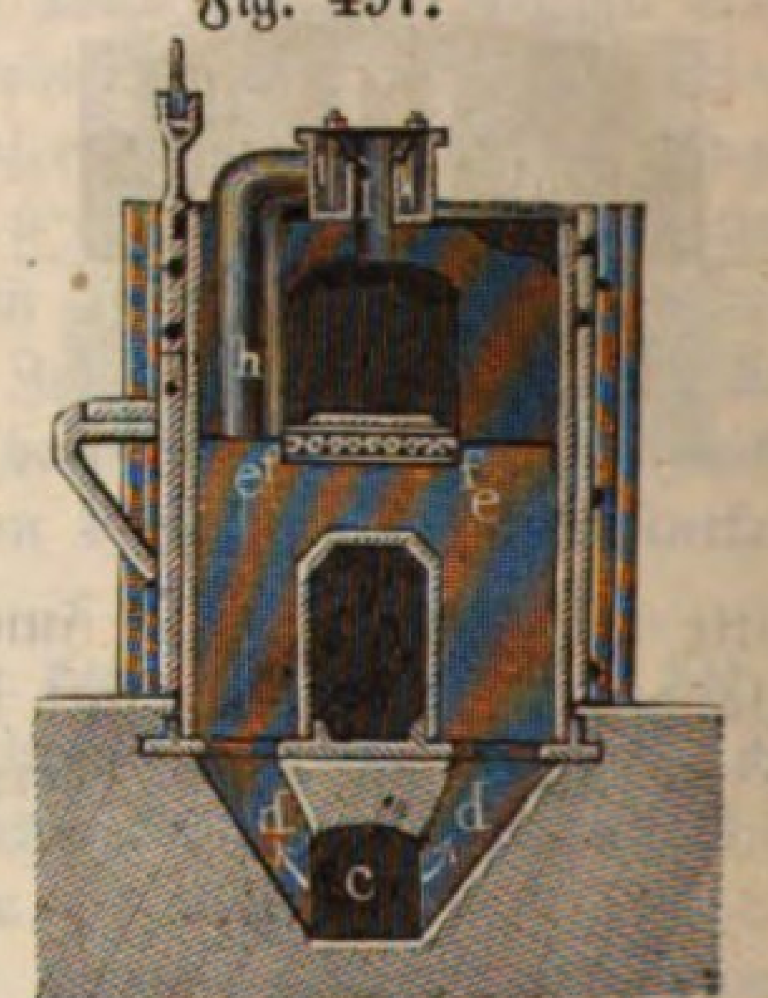


Fig. 497.



IV. **Siegensche und Steyersche Einmalschmelzerei.** Das aus den reinen Spatheisensteinen **Siegens** und **Steyermarks** erblasene gutartige und leichtfrischende weiße Roheisen wird gaar eingeschmolzen, ohne aufzubrechen. Das Gaaren geschieht durch gaarende Zuschläge beim Schmieden. Beide Methoden unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß man bei der Siegenschen Methode größere Luppen macht.

V. **Das Hart- und Weichzerrennen** oder **österreichische Schwallarbeit.** Dieses Verfahren ist z. B. zu **Mariazell** für die Roheisenabfälle von der Hohofen- und Flammofengießerei in Gebrauch, welche sich ohne Weiteres nicht zur Einmalfrischerei eignen, weil sie mit Formsand, Lehm rc. verunreinigt und zum Theil halb verbrannt oder halb gefrischt sind. Man schmilzt das Eisen deshalb zuvor unter einem sehr stark gepreßten, 140⁰ R. heißen Winde unter Bedeckung von Kohlen am Löschboden in dem **Hartzerrennfeuer** mit geschlossenem Heerd um, aus welchem es als sehr reines strahliges Weißeisen (Hartzerrennflossen) abgestochen wird. Der Heerd sowohl als die Formen sind vom Wasser gekühlt. Aus den 65⁰ geneigten Düsen tritt der Wind mit 20 bis 24 Linien Pressung. Man setzt in den Vorwärmheerd 60 bis 70 Ctnr. Roheisen, zieht dieses im rothglühenden Zustande nach Erforderniß in den Heerd und erzeugt in 12 Stunden etwa 40 Ctnr. Hartzerrennflossen. Hat etwa 1 Stunde nach dem Anfeuern die Einschmelzung und Schlackenbildung begonnen, so wird alle halben Stunden in gußeiserne Schalen abgestochen. Man hat 10 bis 25 Proc. Abgang bei einem Verbrauch von 3 Cbf. Holzkohlen auf 1 Ctnr. Product.

Die Flossen werden in den Vorwärmheerden der **Weichzerrennfeuer** gebraten (getempert), um ihnen die Sprödigkeit und die Eigenschaft des Abspringens im Frischheerde zu benehmen und dadurch den Rohgang

zu verhindern. Die geschlossenen Weichzerrennfeuer sind mit Schwalboden zugestellt. Bei 140° Windtemperatur und 12 bis 15 Linien Windpressung findet das Frischen Statt. Zwei Frischfeuer und ein Hammer liefern in 24 Stunden bei 12 Proc. Eisenabgang 30 Ctnr. Grobeisen mit 22 Cubikfuß Holzkohlen.

Das Flammofen- oder Puddelfrischen. — Puddelproceß. Aus der Vergleichung des Heerd- und Flammofenfrischens (S. 275) ergiebt sich, daß letzteres eine größere Production und die Anwendung roher und gasförmiger Brennmaterialien gestattet, also ökonomisch vortheilhafter ist, dagegen nicht immer ein Eisen von bester Qualität liefert.

Die chemischen Vorgänge beim Puddeln sind im Wesentlichen dieselben, wie beim Heerdfrischen mit Ausnahme derjenigen, welche durch die fortwährende Berührung des Eisens mit dem Brennmaterial beim Heerdfrischen hervorgebracht werden. Während bei letzterer Operation die Orydation des Kohlenstoffs und der anderen fremden Bestandtheile durch den Sauerstoff der Gebläseluft und der Gaarschlacken geschieht, so wird sie beim Puddeln meist nur durch den Sauerstoffgehalt eisenorydreicher Substanzen (Gaarschlacken, Hammerschlag ꝛc.) hervorgebracht, mit denen man das geschmolzene Eisen umrührt (das eigentliche Puddeln, von to puddle rühren). Man unterscheidet zunächst ein Trockenpuddeln und ein fettes oder Schlackenpuddeln. Bei ersterem werden gaarschmelzige, meist gefeinte Roheisensorten mit wenig Schlacken in einen teigartigen Zustand versetzt, wobei die Orydation der fremden Stoffe weniger durch die Schlacken, als durch orydirtes Eisen sehr rasch geschieht, so daß fremde Beimengungen kaum Zeit finden, sich gehörig abzuscheiden. Man erhält deshalb nach diesem nur wenig angewandten älteren Verfahren, wenn das Roheisen nicht sehr rein ist, meist ein sehniges rothbrüchiges Eisen, allerdings mit geringerem Zeit- und Brennstoffaufwand. Häufiger wird das fette oder Schlackenpuddeln ausgeführt, wobei man bei einem reichlicheren Zusatz von mehr rohen oder gaaren Schlacken und der Anwendung verschieden hoher Temperaturen den Proceß vollständiger in der Gewalt hat. Die dabei vorkommenden Modificationen werden hauptsächlich dadurch bedingt, ob das zu verarbeitende Roheisen roh- oder gaarschmelzig ist und ob man sehniges oder Feinkorneisen (S. 271) darstellen will. Es soll im Nachstehenden zunächst von der Erzeugung eines sehnigen Eisens durch Schlackenpuddeln die Rede sein, und dann angegeben werden, welche Abänderungen ein Puddeln auf Feinkorneisen erheischt. Zuletzt wird Näheres über die Materialien und Apparate ꝛc. zum Puddeln mitgetheilt.

Es lassen sich beim Puddeln nachstehende Perioden unterscheiden:

a) Die Vorrichtung des Schmelzheerdes. Nachdem der Puddelofen (s. später) glühend gemacht worden, breitet man über dessen gußeisernem Boden eine etwa 2 bis 3 Zoll hohe Lage von gaarer zähflüssiger Frischschlacke in Haselnußgröße aus, schmilzt dieselbe vollkommen ein und läßt dann den Ofen so weit abkühlen, daß die Schlackenschicht, welche für graues Roheisen mindestens 1 $1/2$ und für weißes 1 Zoll dick sein muß, mußig oder teigig wird. Dann vertheilt man sie gleichmäßig über den ganzen Heerd und füllt namentlich die Ecken gut aus. Nöthigenfalls, wenn der Heerd noch nicht hinreichend dick sein sollte, schmilzt man eine zweite Schicht von größeren Schlackenstücken auf. Der Heerd erhält die Form einer flachen Mulde von bis 4 Zoll Stärke. Man kühlt jetzt den Ofen ab und gießt Wasser in kleinen Portionen auf denselben, so daß er vollständig erstarrt und hart wird. Ein solcher Heerd hält lange aus und wird nicht wieder ganz flüssig. Zuweilen läßt man den Heerdrand, welcher von grauem Eisen mehr angegriffen wird, als von weißem, aus feuerfestem Thon, Kalkstein oder Eisenstein bestehen, welcher letztere auch wohl zur Herstellung der ganzen Sohle angewandt ist, wenn es z. B. auf die Darstellung eines recht saftigen Eisens ankommt. Auch hat man wohl auf Sandheerden gepuddelt, aber nur mit einem bedeutenden, bis 25 Proc. steigenden Eisenabgang.

b) Das Einschmelzen des Roheisens. Nachdem der Ofen in passende Temperatur versetzt worden, wirft man je nach der Beschaffenheit des Roheisens bis 25 Proc. und mehr orydische Producte, Gaarschlacken, Hammer- oder Walzensinter, beim vorhergegangenen Zängen abgebrochene Brocken ꝛc. an den Rand und auf den Heerd, setzt bei einem einfachen Heerde 4 bis 5 Ctnr. Roheisen ein, verschließt die Arbeitsthür, verstreicht deren Fugen und bringt bei ganz geöffnetem Essenregister das Eisen zum Schmelzen. Erscheint es nothwendig, den Heerd zu kühlen, damit er nicht zu sehr angefressen wird, was durch Eingießen von Wasser vor dem Besetzen desselben geschieht, so läßt man das Eisen beim Einschmelzen auf dem Heerde liegen, wendet es nur durch eine Oeffnung in der Arbeitsthür beim Einschmelzen um, wenn es hellglühend geworden, zertheilt es, sobald es weich erscheint, und nimmt überhaupt auf ein schnelles und gleichmäßiges Einschmelzen Bedacht. Vor Allem muß man darauf sehen, daß sich keine Ansätze auf der Sohle bilden. War aber der Boden zu kalt, um z. B. gaarschmelziges, weißes Roheisen bei hoher Temperatur einschmelzen zu können, so richtet man die Roheisenstücke, nachdem sie auf dem Heerde warm geworden sind, mit dem Spette an der Hinterwand, an der Feuerbrücke und am Fuchse so auf, daß der Heerd von der Flamme bespielt werden kann. Das aufgerichtete Eisen schmilzt in dieser Stellung schon theilweise nieder; sobald jedoch der Heerd warm genug geworden, zieht man dasselbe wieder in den Heerd und zerdrückt es, wenn es schon weich geworden, in kleine Stücke, die dann alsbald von der flüssigen Masse aufgenommen und überdeckt werden. Zuweilen setzt man bei recht gaarschmelzigem weißen Roheisen behuf möglichst schnellen Einschmelzens das Roheisen nicht gleich nach Beendigung der vorigen Charge ein, sondern feuert zuvor den leeren Heerd $1/4$, $3/8$, ja zuweilen $1/2$ Stunde mit starkem Flammenzuge. Man vergeudet dabei weder Zeit, noch Brennmaterial, indem der Proceß dann später um so rascher verläuft und der Eisenabgang sich vermindert. Soll altes Eisen beim Puddeln mit verwandt werden, so setzt man dieses am zweckmäßigsten entweder während der Zeit des Einschmelzens

des Roheisens und der gaarenden Zuschläge oder auch mit dem Roheisen zugleich ein. Man darf jedoch den Zusatz an solchem Eisen nicht zu stark nehmen, weil sonst die Schmelzmasse an ihrer gleichförmigen Beschaffenheit verliert. Zuweilen mengt man erst am Ende dieser Periode oxydirende Zuschläge ein. Die Hauptmodificationen bestehen nach Vorstehendem in Anwendung verschiedener Temperaturen, je nachdem das Roheisen gaar- oder rohschmelzig ist. Sehr rohschmelzige, graphit- und siliciumreiche oder sonst unreine Roheisensorten werden wohl vor dem Puddeln durch ein oxydirendes Schmelzen (*Feinen*) in Heerden oder Flammöfen gereinigt und weiß gemacht, wobei zunächst Silicium, dann Eisen, Mangan und Phosphor sich oxydiren, der Schwefelgehalt wenig abnimmt und dann der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff übergeht, was hauptsächlich durch die vorhandene hohe Temperatur und die Abscheidung des Siliciums veranlaßt zu werden scheint. Mit der Abscheidung des letzteren wird wahrscheinlich der Kohlenstoff verwandter zum Eisen und der Graphit geht in chemisch gebundenen Kohlenstoff über. Die oxydirende Wirkung beim Feinen wird weniger durch den Einfluß der Gebläseluft direct herbeigeführt, als durch oxydirtes Eisen.

Beim Einschmelzen des Roheisens im Puddelofenheerd finden, wie Analysen namentlich von *Calvert* und *Johnson*, *List*, *Schafhäutl*, *Lan*, *Gurlt*, *Draßdo*, *Schilling* u. A. und directe Beobachtungen am Ofen ergeben haben, nachstehende Reactionen Statt: Das anfangs zum Glühen gebrachte Eisen überzieht sich mit Eisenoxyduloxyd, welches beim Niedersinken des schmelzenden Eisens in die Schlacke von dieser mechanisch aufgelöst wird und dann vermöge seines Sauerstoffgehalts im Eisenoxyd die Unreinigkeiten im Eisen oxydirt, zunächst Silicium, dann Mangan und Phosphor, zuletzt Schwefel, aber Kohlenstoff kaum merklich; letzterer kann sogar in Folge der Oxydation der genannten anderen Bestandtheile zunehmen. War Graphit vorhanden, so geht derselbe, wie beim Feinen, in chemisch gebundenen Kohlenstoff über. Die anfangs gaare Schlacke — nach *Draßdo* $8(3FeO.SiO_3) + FeO.Fe_2O_3$ — wird durch Aufnahme von Kieselsäure bis zur Entfernung der fremden Bestandtheile immer saurer — $9(3FeO.SiO_3) + 3(3FeO.2SiO_3) + FeO.Fe_2O_3$ —, dann in Folge der Eisenoxydation wieder basischer, bleibt dabei aber immer saurer, als sie zu Anfang war — $10(3FeO.SiO_3) + 3(3FeO.2SiO_3) + FeO.Fe_2O_3$ —.

c) *Das eigentliche Puddeln (Rühren) und Aufkochen.* Zur Entkohlung des unter der Schlacke befindlichen gereinigten Roheisens muß, damit sich beide gehörig mengen und auf einander reagiren können, die Temperatur durch unterlassenes Schüren, Hemmung des Ofenzuges, Aufgießen von Wasser ꝛc. ermäßigt werden, wobei man die Massen fortwährend umrührt. Dabei kommen Eisentheile an die Oberfläche des Bades, oxydiren sich zu Oxyduloxyd und es wird sowohl durch dieses, als die vorhandenen sauerstoffabgebenden Schlacken neben fernerer Abscheidung noch vorhandener Unreinigkeiten auch die Entkohlung bei hinreichend gesunkener Temperatur eingeleitet, was daran zu bemerken, daß kleine blaue Flämmchen von Kohlenoxydgas den Rührfurchen folgen. Unter fortwährendem kräftigen Rühren, wozu man neuerdings auch maschinelle Vorrichtungen, *mechanische Puddler* verwendet, verstärkt sich die Reaction und die Eisenmasse steigt in Folge lebhafter Entwicklung von Kohlenoxydgas so hoch, daß ein Theil Schlacke durch die Arbeitsthür und den Fuchscanal abfließt, wobei sich immer Eisen in Oxyduloxyd verwandelt und dieses dann durch Oxydation des Kohlenstoffs in Oxydul und metallisches Eisen übergeht. Wird die Masse wieder ruhig, setzt sie sich und ragen aus der Schlacke blendend weiße schwammige stahlartige Frischeisentheilchen hervor (das *Trocken-* oder *Sandigwerden*), so beginnt man das Gaaren und das Luppenmachen. In der Puddelperiode werden die Schlacken gegen das Ende immer basischer und entsprechen etwa der Zusammensetzung $10(3FeO.SiO_3) + 3FeO.2SiO_3 + FeO.Fe_2O_3$. *Wasserdampf* trägt in dieser Periode bei abgestellter Feuerung zur Entfernung von Schwefel, Phosphor und Arsen als Wasserstoffverbindungen bei.

d) *Gaaren und Luppenmachen.* Zur weiteren Entkohlung bis zur Entstehung von sehnigem Eisen wird die Masse kräftig durchgerüttelt (*durchschlagen*) und wenn sie dickflüssig geworden, am Fuchse zusammengeschoben, damit hier bei hoher Temperatur die Schlacke möglichst von der Eisenmasse ausschmilzt und ein Zusammenschweißen derselben beginnen kann. Sodann werden von der noch ungleichmäßig gegaarten Masse mit dem Spette einzelne Partien getrennt, deren Unterstes zu oberst gekehrt und dann das Stück nach der Feuerbrücke geschafft, wohin man auf diese Weise allmälig die ganze Eisenmasse translocirt (das *Umsetzen*), um den Heerd rein von Ansätzen zu erhalten und jeden Klumpen der höchsten Hitze auszusetzen. Hierauf findet dieselbe Procedur der stückweisen Uebertragung der Masse nach der Fuchsbrücke hin Statt und dieselbe wird wohl nochmals wiederholt, um auf diese Weise die einzelnen Stücke der Luft wiederholt auszusetzen. Nach etwa 10 bis 15 Minuten, wenn nach dem Durchschlagen und Umsetzen sich eine stark schweißende compacte Masse mit hellleuchtender Farbe gebildet hat, so wird dieselbe in Stücke von gewisser Größe (*Luppen*, *Bals*) getheilt (das *Luppenmachen*), diese nochmals umgesetzt, zusammengedrückt und in der Schlackenmasse umgewandt (*Luppendrücken* und *Wenden*), dann die Luppe ausgehoben und auf einem Wagen zur Zängemaschine gefahren. Da man beim Luppenmachen nicht frisch schüren darf, weil dabei leicht kohlige Theile überfliegen, so wird die dabei erforderliche Steigerung der Temperatur sowohl durch Stellung des Registers, als auch dadurch hervorgebracht, daß mit einem flachen Eisenstabe über den Rost hingefahren, die zusammengesinterte Asche gehoben und dadurch die Verbrennung lebhafter gemacht wird. Man muß, da beim Schüren leicht neue Abkühlung eintritt, thunlichst zu solchen Zeiten schüren, wo der Ofen eine rasche Abkühlung vertragen kann, z. B. nach dem Rostreinigen, beim Anfange des Processes, in der ersten Periode des Einschmelzens, während des Rührens ꝛc.; indessen geben geschickte Arbeiter auch in den Mittelperioden kleine

Schürungen, ohne daß sie Schaden bringen. Da beim Rühren viel Schlacke aus der Arbeitsöffnung ausfließt, so wird selten noch welche abgestochen, um eine hinreichende Menge davon zum Ausbessern des Heerdes zu behalten.

Der Eisenabgang variirt zwischen 5 bis 15 Proc. je nach der Beschaffenheit des Roheisens und je nachdem man beim Zängen mehr oder weniger Schlacke ausquetscht. Je mehr letzteres geschieht, ein um so geringerer Abgang findet dann beim Schweißen Statt. Man unterscheidet einen gaaren, rohen und übergaaren Gang. Rohgang zeigt sich bei einem sehr rohschmelzigen Roheisen, einer zu rohen Schlacke und einem zu groß gewordenen, ausgebrannten Heerd; übergaarer Gang, wenn ein schon gaarschmelziges Roheisen mit zu viel Gaarschlacke in Berührung kommt. Die obigen chemischen Vorgänge werden durch die nachstehenden Analysen von Calvert und Johnson noch näher erläutert:

Nr. der Probe.	Zeitpunkt, in welchem die Probe genommen.	Gehalt der Probe an: reinem Eisen	Kohlenstoff	Silicium	Schwefel	Phosphor	Ansehen und Eigenschaften der Probe.	Bemerkungen.
		Procente						
1	Verwendetes graues Roheisen.	94,052	2,272	2,72	0,311	0,645	Graues Roheisen.	—
2	40 Min. nach Beginn	—	2,726	0,915	—	—	Weiß, dem fine metall ähnlich.	Sehr spröde.
3	60 „ „ „	—	2,905	0,197	—	—	Weiß, geschmeidiger als 2.	Maximum des Kohlenstoffgehalts.
4	65 „ „ „	—	2,444	0,194	—	—	Aus einzelnen Körnern bestehend.	Beginn des Aufschäumens.
5	80 „ „ „	—	2,303	0,182	—	—	Der vorigen ähnlich.	—
6	95 „ „ „	—	1,647	0,185	-	—	Aus hämmerbaren Körnern bestehend.	Beendigung des Aufschäumens.
7	105 „ „ „	—	0,693	0,163	—	—	Puddeleisen.	—
8	110 „ „ „	—	0,772	0,168	—	—	Desgl.	Beendigung der Charge.
9	Luppenstücke.	99,338	0,260	0,120	0,134	0,139	—	—
10	Walzeisen daraus.	99,49	0,111	0,088	0,094	0,117	—	—

Die im Puddelofen verbleibende Schlacke enthielt:

Kieselsäure	16,53
Eisenoxydul	66,13
Schwefelsaures Eisenoxydul	6,80
Manganoxydul	4,90
Thonerde	1,04
Kalk	0,70
Phosphorsäure	3,80

Aus der Zusammensetzung der Schlacke lassen sich weitere Schlüsse nicht ziehen, weil eine Analyse der ursprünglich im Heerd befindlichen Schlacke nicht gegeben ist und die Veränderungen nicht nachgewiesen sind, welche die Schlacke während des Processes in ihrer chemischen Constitution erlitten hat. Eine tiefere Einsicht in die Vorgänge beim Puddeln in den verschiedenen Perioden geben die später unter „Puddelschlacken" zu erwähnenden Analysen von Drabbo.

In den verschiedenen Perioden des Processes stellen sich die Kohlenstoffgehalte des Eisens durch folgende Werthe dar:

Nummer.	Zeitdauer des Processes.	Kohlenstoffgehalt des Eisens.	Periode.
1	Graues Roheisen	100	—
2	40 Min. nach Beginn der Charge	120	des Einschmelzens
3	60 „ „ „ „ „	128	
4	65 „ „ „ „ „	107	des Aufschäumens
5	80 „ „ „ „ „	101	
6	95 „ „ „ „ „	72	
7	105 „ „ „ „ „	30	der Stabeisenbildung
8	110 „ „ „ „ „	34	
9	Luppenstücke	12	—
10	Walzeisen daraus	5	—

Mit diesen chemischen Vorgängen steht das physikalische Verhalten der genommenen Proben in enger Verbindung. Das ursprünglich weiche, graue Eisen geht in weißes, sprödes über, welches sich von der Schlacke ruhig sondert. Beim Aufschäumen mengen sich Eisen- und Schlackentheile energisch, das Eisen nimmt in Folge seiner Schwere dem Gesetze der Tropfenbildung gemäß die Gestalt kleiner Kugeln an, welche gegen das Ende des Aufschäumens immer kleiner werden, da die Bewegung in der Masse stets wächst und dadurch der Zusammenhang der einzelnen Theilchen fortwährend verringert wird. Während des Aufschäumens sind die Körner noch spröde, roheisenartig und die eigentliche Stabeisenbildung beginnt erst in der dritten Periode, wo das Eisen mit dem Luppenhaken zusammengebracht wird, das Eisen wird schwammig und nimmt die Eigenschaften des Stabeisens an.

Die Güte des Puddeleisens hängt, die Verwendung eines an sich gutartigen Materials vorausgesetzt, fast allein davon ab, daß die Entkohlung des Eisens in allen Theilen der Masse möglichst gleichmäßig fortschreitet. Obgleich es kaum gelingt, wegen der an jeder Stelle des Puddelheerdes verschieden wirkenden Einflüsse ein ganz gleichartiges Product zu erhalten und selbst die beste Luppe viele mehr oder weniger vollständig gefrischte Partien enthält, so steigert sich diese Schwierigkeit bei ungleichartigem Eisen. Ein ungleichmäßiges Gaaren der Masse erschwert die Erzielung eines guten Products sehr und selbst im günstigsten Fall ist damit ein größerer Eisenverlust verbunden. Man ver-

sucht zuweilen, eine Eisensorte durch eine andere zur Gaare zu treiben, und erhält dabei wohl ein in ökonomischer Hinsicht gutes Resultat, sowie eine für gewöhnliche Zwecke taugliche Eisensorte, allein vor Eintritt eines gewissen Zeitpunktes ist eine directe Disponirung des noch rohen Eisens zum Gaaren durch die Gaarschlacke nicht möglich, und äußerlich gaar aussehende Stücke sind innen noch mehr oder weniger roh. Das Eisen muß durch seine innere Beschaffenheit geeignet sein, ein möglichst gleichförmiges Product zu liefern. Die Vorbereitung des Roheisens durch Feinen wirkt in dieser Hinsicht sehr günstig.

Bei Darstellung des kohlenstoffreicheren Feinkorneisens (S. 271) finden nachstehende Abweichungen beim Puddeln Statt: Man verwendet ein reineres, manganhaltiges Roheisen, welches eine dünnflüssigere, die Entkohlung beeinträchtigende Schlacke erzeugt; es werden kleinere Einsätze zur sicherern Behandlung angewandt; man schlägt mehr rohe Schlacken in größerer Menge zu, arbeitet beim Einschmelzen und Rühren mit höheren Temperaturen, setzt letzteres zur Erzielung eines möglichst gleichmäßigen Products längere Zeit fort, setzt entweder gar nicht oder nur einmal um, beschleunigt das Luppenmachen bei vermindertem Luftzutritt und treibt das Zängen mit größerer Vorsicht weiter.

Wie bereits früher bemerkt, leidet der Puddelproceß daran, daß das Eisen bei seiner fast staubförmigen Vertheilung in der Schlacke von letzterer nicht völlig befreit werden kann. Schafhäutl hat nun beim Puddeln mit Erfolg die Principien der Heerdeisendarstellung angewandt, nämlich Verhütung einer so feinen Vertheilung sowohl beim Rühren, als beim Luppenmachen und Herstellung einer der jedesmaligen Periode des fortschreitenden Puddelprocesses entsprechenden Hitze. Nach dem Einschmelzen des Roheisens fügt man Schafhäutl'sches Pulver hinzu und rührt, wobei das Eisen nur krümlich wird; beim Gaaren wälzt man nur größere Stücke in der Schlacke umher. Der von Richter empfohlene Zuschlag von Bleiglätte behuf Entfernung des Schwefels trägt nach Kerpely zu einem bedeutenden Eisenverlust bei, ohne den Schwefel völlig wegzubringen.

e) Zängen der Luppen und Darstellung von Rohschienen. Nur auf kleineren Werken und namentlich solchen, welche Holzkohlenroheisen verpuddeln (Siegen, Harz), ist es aber auch nur mit Schwierigkeiten möglich, wie beim Heerdfrischen nach dem Zängen der Luppen das Frischeisen mittelst einer einzigen Operation durch Schweißen und Ausschmieden unter Hämmern in fertiges Stabeisen zu verwandeln. Aus unreinerem Roheisen, namentlich aus Kohksroheisen erzeugtes Luppeneisen bedarf dagegen zu seiner Vollendung noch einer mehrfachen Bearbeitung unter verschiedenen Maschinen. Dieses Verfahren, das englische genannt, erheischt nachstehende Arbeitsweise:

Die Luppen werden aus dem Puddelofen der Reihe nach mittelst eines eisernen Karrens zur Zängemaschine gefahren, um durch dieselbe von Schlacken befreit und in die erforderliche Form gebracht zu werden. Zum Zängen dienen entweder Dampfhämmer und schwere Stirnhämmer oder Quetschmaschinen. Während die Hämmer stoßweise wirken, wird die Luppe unter den Quetschern durch eine kräftige und stufenweise Zusammendrückung von Schlacken gereinigt und in die gehörige Form gebracht, wobei der Grad der Wirkung in der Hand des Arbeiters steht. Die Quetschmaschinen haben vor den Stirnhämmern manche Vortheile. Letztere arbeiten unter Anderem langsamer und erfordern geschicktere Arbeiter. Beim Zängen faßt der Schmied die Luppe mit der Zange, legt sie auf den Ambos und läßt langsam einige kräftige Schläge unter öfterem Wenden darauf fallen, bis sie eine prismatische Gestalt erhalten hat. Dann wird sie gestaucht, d. h. man stellt sie aufrecht und führt Schläge auf die beiden Enden. Ganz ähnlich verfährt man bei den Quetschmaschinen. Während das Zängen einer Luppe unter dem Hammer 60 bis 80 Secunden dauert, sind dazu mit Quetschern 12 bis 15 Secunden nöthig. Das Zängen erfordert je nach der Beschaffenheit des Luppeneisens geringere oder größere Sorgfalt, geringere die Luppen von gutem Holzkohlenroheisen und gutem gefeinten Kohksroheisen; eine größere die Luppen von schlechteren Roheisensorten, weil dieselben eine geringere Schweißbarkeit haben.

Die gezängten Luppen werden in einem Luppenstreckwalzwerk mit spitzbogenartigen Oeffnungen (Kaliber) von immer mehr abnehmender Größe 3- bis 4mal durchgeführt, nach jedesmaliger Durchwalzung um $\frac{1}{4}$ ihrer Peripherie gedreht und jedesmal in einer anderen Richtung durchgelassen. Dann werden die Stäbe unter Schlichtwalzen zu etwa 3 Zoll breiten und $\frac{1}{2}$ Zoll starken Rohschienen (Milbars) auf 4- oder 5mal unter jedesmaligem Drehen um die Hälfte der Peripherie ausgewalzt. Das Zängen und Auswalzen aller Luppen eines Puddelofens dauert 7 bis 10 Minuten und man verbraucht zu 1000 Pfd. Rohschienen 1080 bis 1140 Pfd. Roheisen oder 1070 Pfd. Feineisen und 800 bis 1000 Pfd. Steinkohlen (stündlich $3\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Ctnr.), 1200 bis 1800 Pfd. Braunkohlen, 60 bis 70 Cubikfuß Holz oder 70 bis 140 Cubikfuß Torf. Da wo Rohschienen gemacht werden, kommt es weniger auf die Auspressung der Schlacke an, als da, wo man gleich fertige Waare machen will, indem beim Ausschweißen der Packete noch einmal Gelegenheit zur Austreibung der Schlacke vorhanden ist. Mitunter giebt sich beim Puddeln die Ansicht kund, daß für rohes Puddeleisen das Beibehalten von Schlacken wegen des Nachfrischens beim Schweißen gut sei. Auf größeren Werken werden die gezängten Luppen wohl nicht gleich ausgewalzt, sondern nach kurzer Zeit in einen Schweiß- oder in den Puddelofen zurückgebracht.

f) Verarbeitung der Rohschienen auf fertiges Stabeisen. Zur Darstellung von Stabeisen gewöhnlicher Qualität oder bei sehr guter Beschaffenheit des Luppeneisens schweißt man dieses tüchtig und walzt es mittelst des Grob- oder Stabeisenwalzwerkes zu den verlangten Dimensionen aus (Stabeisen Nr. 1 oder common-iron in England). Das Grobeisenwalzwerk enthält Streck- und Schlichtwalzen. Das Kaliber der ersteren ist spitzbogig oder quadratisch, rund oder flach. Müssen bessere Eisensorten erzeugt werden, so zerschneidet man die Rohschienen mit einer Scheere, legt dieselben zu Packeten zusammen, bringt

sie in Schweißhitze und walzt sie zu flachen Stäben aus (Stabeisen Nr. 2 oder best-iron). Zur Darstellung eines noch besseren Eisens für besondere Zwecke werden aus Rohschienen und Eisen Nr. 2 oder aus letzterem allein Packete gebildet, diese geschweißt und ausgewalzt (Stabeisen Nr. 3 oder best-best-iron). Dadurch daß die Verarbeitung des packetirten und geschweißten Eisens unter Hämmern geschieht und nur die letzte Gestalt erforderlichen Falls durch Walzen gegeben wird, erfolgt Eisen von ausgezeichneter Qualität (Lowmoor). Zu Eisenbahnschienen, für welche ein nur gut schweißendes und nicht zu weiches Eisen von mittelmäßiger Beschaffenheit genügt, formirt man die Packete theils aus Rohschienen, theils aus Eisen Nr. 2, wobei erstere ins Innere der Packete kommen. Die geschweißten Packete werden erst unter Streckwalzen mit quadratischen Kalibern, dann unter Schlichtwalzen zu der für die Schienen erforderlichen Form ausgereckt. Die Schienen, meist 16 Fuß lang und 250 bis 400 Pfd. schwer, werden auf Richtplatten mit hölzernen Hämmern gerade gerichtet, die rauhen Enden mit einer Kreissäge abgeschnitten, nöthigenfalls noch mit Feilen bearbeitet und auf ihre Festigkeit geprüft. Das Eisen zu den Kränzen und Spurkränzen der Eisenbahnwagen muß zu wiederholten Malen packetirt, geschweißt, unter Dampfhämmern behandelt und dann ausgewalzt werden.

Um beim Auswalzen schwere Stäbe, nachdem sie durch ein Kaliber gegangen sind, wieder über die obere Walze zurückzugeben, um sie durch andere Kaliber gehen zu lassen, hat Cabrol einen sogenannten Colamineur oder Mitwalzer, Schliwa ein Walzgerüst mit vor- und rückgängiger Bewegung construirt.

Bei schlechteren Puddeleisensorten, welche eine bessere Schweißung erfordern, legt man behuf der Packetbildung zerschnittene Schienen von verschiedener Breite über einander, so daß die Fugen nicht über einander liegen. Wendet man Schienen von gleicher Breite an, so erfolgt die Schweißung nicht so gut.

Beim Schweißen setzt man 18 bis 20 Packete oder Kolben auf den aus feuerfestem Sande bestehenden, nach dem Fuchse zu geneigten Heerd des Schweißofens, die Concavität nach der Thür zu, kreisförmig vom Fuchs bis zur Feuerbrücke an einander, schürt dabei schon stark, schließt die Thüren luftdicht, nimmt die schweißwarmen Packete so schnell als möglich, nachdem sie vorher gewendet worden, nach einander aus dem Ofen und bringt sie entweder unter den Hammer oder unter das Stabeisenwalzwerk. Die sich bildenden Schlacken fließen in den Fuchs und von hier aus dem Ofen.

Man hat beim Schweißen bis 12 bis 20 Proc. Abgang (bei Milbars) und es lassen sich in einem Ofen in 24 Stunden etwa 100 bis 120 Ctnr. mit 50 bis 60 Ctnr. Steinkohlen ausschweißen. Auf 100 Pfd. Stabeisen gehen 40 bis 60 Pfd. Steinkohlen, 60 bis 100 Pfd. Braunkohlen oder 4 bis 10 Cubikfuß Holz. Man verbraucht stündlich $4\frac{1}{2}$ bis $5\frac{1}{2}$ Cntr. Steinkohlen.

Bei den auf einem Grobwalzwerke in einer einzigen Hitze ausgewalzten Eisensorten sind auf 100 Pfd. fertiges Product etwa 120 Pfd. Rohschienen erforderlich. Von dem 20 Pfd. betragenden Abgange kommen 8 bis 10 Pfd. auf die abgeschnittenen rauhen Enden, welche in Packeten zusammengeschweißt und gewalzt werden.

Zur Darstellung feiner Eisensorten dienen die Feineisenwalzwerke, welche gewöhnlich Streck-, Präparir-, Schlicht- und Polirwalzen enthalten. Die Packete oder Kolben, namentlich von der Heerdfrischerei, werden, nachdem erstere im Schweißofen, letztere in einem Glühofen gehörig heiß geworden sind, zu Quadrat-, Rund- und Flacheisen von verschiedenem Kaliber verarbeitet. Dünnes Flacheisen zwischen glatten Walzen dargestellt, nennt man wohl Bandeisen, sowie dünnes Rundeisen groben Draht.

Dünneres Quadrat- oder Flacheisen, dessen Form keiner großen Vollkommenheit bedarf, wird auf Schneid- oder Spaltwerken zu Schneideisen verarbeitet. Man streckt Stabeisen zwischen glatten Walzen zu einem dünnen, breiten Stabe (Platina) aus und läßt denselben der Länge nach durch Scheiben in dünne und schmale Stäbe zerschneiden. Es sitzen abwechselnd größere verstählte und kleinere eiserne Scheiben auf zwei eisernen Wellen (Armaturen), die in einem Walzwerksgerüst liegen. Die Scheiben greifen etwa $\frac{1}{2}$ Zoll in einander und zerschneiden die zwischen die Armaturen gesteckten Platinen.

Zu den feineren Eisensorten gehört auch das Eisenblech (Schwarzblech) und der Eisendraht. Ersteres wird dadurch bereitet, daß man möglichst weiches und dehnbares Eisen zu flachen Stäben auswalzt, diese in Stücke (Stürze) zerhaut und dann weniger häufig zu Blech schmiedet, als sie unter Blechwalzen in Blech verwandelt.

Die in einem Glühofen stark rothglühend gemachten Stürze werden erst unter einem Streckwalzwerke zu der erforderlichen Breite ausgewalzt, dann abermals geglüht und nun zwischen den Schlichtwalzen vollendet. Letztere sind schalenhart gegossen.

Bei dünneren Blechen bringt man 8 bis 10 Stück auf einmal unter die Schlichtwalzen, wechselt die gegenseitige Lage der Tafeln nach jedem Durchgange und befreit sie durch Klopfen mit einem hölzernen Hammer von Oxyd. Das fertig gewalzte Blech wird noch einmal in großen Packeten erhitzt, noch heiß mit einer Wasserpresse zusammengepreßt und mittelst Maschinen oder Handscheeren beschnitten.

Der Eisendraht wird am besten aus einem zähen, festen, im Bruche feinkörnigen Stabeisen dargestellt. Dieses wird zu quadratischen Stäben von 0,04 bis 0,045 Meter Stärke z. B. in den Drahtfabriken zu Lüttich ausgewalzt, welche man in Stücke oder Kolben schlägt, in einem Schweißofen anwärmt und mittelst des Feinwalzwerkes in Walzdraht von 0,006, 0,0055 und selbst 0,0045 Meter Stärke verwandelt. Der Schweißofen hat einen 2,32 Meter langen, an der Arbeitsthür 1,28 und am Fuchs 0,32 Meter breiten Heerd. Der Rost ist 0,90 Meter lang und 0,75 Meter breit. Höhe des Gewölbes über der Brücke 0,49 Meter, über dem Fuchs 0,15, Höhe der Brücke über der Sohle 0,15 Meter. Der Heerd faßt 225 Kilogr. oder 25 bis 30 Stück Kolben, welche nach 10 bis 12 Minuten weißglühend

werden. Auf 1000 Kilogr. auszuschweißen braucht man 500 bis 700 Kilogr. Steinkohlen.

Bei der Drahtfabrikation mittelst Walzwerken unterscheidet man nach Tunner das französische und das englische System. Bei letzterem befinden sich sämmtliche Walzenpaare in einer Linie, die Walzen machen 230 bis 260 Umgänge und gegen das Ende wird die Drahtruthe gleichzeitig an zwei, selten an drei Punkten gereckt. Beim französischen Systeme sind die Walzengerüste meist in zwei Linien mit verschiedenen Geschwindigkeiten aufgestellt, welche nur in der Vollendungslinie eine etwas größere, in der Vorwalzlinie aber eine geringere Geschwindigkeit als die halbe des englischen Systems haben, während das Ausrecken zuletzt gleichzeitig an 5 bis 6 Stellen erfolgt. Durch Vereinigung beider Systeme ist die z. B. im Siegenschen, bei Saarbrücken rc. übliche Schnellwalzerei entstanden.

Diese auf schnellen Betrieb eingerichteten Walzwerke haben drei Gerüste, und zwar das erste mit drei über einander liegenden Walzen, die anderen Gerüste haben nur zwei Walzen. Der Stab geht auf seiner ganzen Länge zu gleicher Zeit durch drei Kaliber verschiedener Gerüste.

Die 0,22 bis 0,24 Meter starken Walzen laufen 250 bis 380, ja bis 400 Mal in der Minute um. Bei Anfertigung von Draht von 4½ Millimeter Stärke geht der Kolben durch 11 Kaliber der Streck- oder Vorwalzen und durch 8 Kaliber der Schlichtwalzen, von denen 3 oval, 3 quadratisch, 1 voll und das letzte, das der Fertigwalzen, rund ist. Der Draht wird noch rothglühend auf einen in einiger Entfernung stehenden Haspel aufgewickelt und der gebildete Ring in einem zu verschließenden blechernen Kasten allmälig abgekühlt, damit er möglichst weich bleibt.

Das Auswalzen einer Ofencharge dauert 12 bis 15 Minuten, wobei ein 0,60 bis 0,70 Meter langer Kolben binnen 45 Secunden in einen Rundeisenstab von etwa 60 Meter Länge auf 4½ Millimeter Dicke ausgestreckt wird. 100 Meter dieses Stabes wiegen 12,96 Kilogr.

Der abgekühlte Draht wird in Quantitäten von 300 bis 500 Kilogr. in mit Blei gefütterte Bottiche gethan und in durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzter, verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung des Glühspans 20 bis 30 Minuten gebeizt. Die Beizflüssigkeit besteht aus 3 Kilogr. Schwefelsäure und 250 Kilogr. Wasser. Der gereinigte Draht wird in Kalkwasser oder siedendem Wasser abgespült, sogleich an der Luft getrocknet und als fertiger Walzdraht von 4½ Millimeter Dicke an die Ziehereien abgegeben. 1100 Kilogr. Kolben liefern durchschnittlich 1000 Kilogr. Walzdraht.

Der auszuziehende Walzdrahtring wird auf einen sich frei drehenden Haspel gelegt, sein Ende mit der Feile oder einem Hammer zugespitzt und in das größte Loch des Zieheisens eingeführt, worauf an der anderen Seite eine an eine Rolle, Bobine, Scheibe, Leier angebrachte Zange das Drahtende faßt, wenn durch das Drehen der Rolle sich das Maul der Zange schließt.

Die Leiern von 0,30 bis 0,60 Meter Durchmesser drehen sich um ihre Achse, ziehen dabei den Draht mit sich durch das Loch des Zieheisens und verlängern denselben. Bei gröberen Drahtsorten haben die Wellen der Rollen eine horizontale, bei feineren Sorten eine verticale Lage, laufen etwas conisch ab, wodurch das Abnehmen des aufgewickelten Drahtes erleichtert wird, und lassen sich ein- und ausrücken zur Unterbrechung oder Herstellung ihrer Bewegung. Damit der Draht leichter durchs Zieheisen geht und letzteres sich nicht zu stark abnutzt, schmiert man beide, indem man entweder einen Klumpen Talg an dem Zieheisen um den Draht anbringt oder, wie in England vorgeschlagen, das Zieheisen in einem Oelbade erhält.

Das Zieheisen besteht aus einer reinen Stahlplatte oder einer auf Eisen geschweißten Stahlplatte mit einer Reihe conischer, gut polirter und gehörig kalibrirter Löcher, deren Durchmesser nach und nach abnimmt. Das Material muß sehr hart sein, aber nicht spröde, damit es den starken Druck und die stete Reibung des durchgehenden Drahtes aushalten kann. In England hat man da, wo es auf die Gleichförmigkeit des Kalibers sehr ankommt, wie z. B. zur Anfertigung von Stahldraht für mathematische und musikalische Instrumente (zum Ausziehen der edlen Metalle für Posamentirarbeiten), die Löcher der Zieheisen mit sehr harten Edelsteinen, wie Diamant, Rubin, Saphir, ausgefüttert.

Man kann den Draht sehr häufig nicht auf einmal zu der gewünschten Feine ausziehen, weil er beim öfteren Durchziehen spröde wird, deshalb reißt und auch das Zieheisen zu stark angreift. Der Draht muß deshalb geglüht werden, und zwar möglichst bei Luftabschluß. Der in Belgien gebräuchliche Glühapparat besteht aus einem Blechcylinder von 1,65 Meter Höhe und 0,86 Meter Durchmesser, in welchem ein innerer concentrischer Cylinder von 0,25 Meter Durchmesser und derselben Höhe vorgerichtet ist. Beide stehen alsdann auf einem Gewölbe von 0,50 Meter Dicke, und 0,45 Meter unter diesem befindet sich der quadratische Rost. Die Heerdflamme zieht durch den centralen Canal hinauf und durch 8 Seitencanäle in dem Gewölbe des Mauerwerkes, welche die Flamme um die Wand des äußeren Cylinders führen. Die den Ausglühcylinder in einiger Entfernung umgebende Mauer läuft zur Concentration der Hitze nach oben etwas conisch zu. Nachdem der cylindrische Ring mit 1500 bis 1800 Kilogr. Drahtringen versehen, schließt man denselben mit einem Deckel, lutirt denselben auf und bringt in Form einer Kuppel einen zweiten Deckel darüber, welcher die Flamme über der auszuglühenden Masse einer Esse zuführt, die in der Mitte über dem centralen Canal des Cylinders angebracht ist. Bei einem Verbrauche von 200 bis 250 Kilogr. Steinkohlen glüht man etwa 4 Stunden und läßt dann den Ofen 18 Stunden erkalten.

Der unterbrochene Betrieb dieser Oefen erfordert viel Zeit und Brennmaterialaufwand, welche Nachtheile der Cocker'sche Glühofen in Liverpool beseitigt. An einer Kette ohne Ende wird der Draht durch den Glühofen und von da in mehrere Kammern zur allmäligen Abkühlung geführt. Statt 36 bis 48 Stun-

den, welche die älteren in England gebräuchlichen Glühöfen zu einer Charge brauchen, soll der neue Ofen nur 3 bis 4 Stunden Zeit erheischen.

Der mit Glühspan überzogene Draht muß, weil der Glühspan die Ziehlöcher verderben würde, durch Beizen und Scheuern gereinigt werden. Das Beizen geschieht einige Minuten lang in mit Blei gefütterten Bottichen, welche ein Gemisch von Wasser, Schwefelsäure und Bierhefe enthalten. Die gebeizten Ringe werden mit siedendem Wasser oder mit Kalkwasser abgespült. Da durch das Beizen das Eisen wieder spröder wird, so muß man diese Operation möglichst abkürzen oder besser ein Scheuern des Drahtes anwenden. Dies geschieht gewöhnlich dadurch, daß man den Drahtring an einem beweglichen Hebelarm befestigt und ihn bei beständiger Zuführung von Wasser gegen eine Unterlage schlagen läßt (Polterbänke) oder daß man ihn mit Kieselsteinen in eine durchlöcherte, sich um ihre Achse drehende Tonne unter Zufluß von Wasser bringt. In England hat man vorgeschlagen, den Draht durch einen Reiber, eine mit Smirgel gefüllte Büchse zu führen, welche eine rasch schwingende Bewegung erhält, während die Rollen, auf denen sich der Draht aufwickelt, sich langsam drehen.

Zur Darstellung von blankem und hellem Draht zieht man den Draht naß durch, indem man den Ring auf einen Haspel legt, welcher sich in einem Wasser, Bierhefe, etwas Schwefelsäure und etwas Kupfervitriol enthaltenden Troge befindet. Auf die Flüssigkeit giebt man etwas Baumöl und nahe am Zieheisen geht der Draht noch über einen mit Oel getränkten Lederlappen. Durch Eintauchen des gebeizten Drahtes in eine Kupfervitriollösung soll der Draht beim Ziehen weniger spröde werden, auch erhält er eine schöne Kupferfarbe, die einige Zeit gegen Rost schützt.

Zur Erkennung der einzelnen Drahtnummern dient ein mit verschieden breiten Einschnitten versehenes eisernes Instrument, die Drahtklinke oder Drahtlehre.

Zu Königshütte am Harz wird gutes Heerdfrischeisen in Stäben von 1 Zoll Quadrat und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Fuß Länge zu Draht von 3,04' bis 7 Linien Stärke ausgewalzt, auf eine Trommel aufgewickelt und auf dieser in einem verschlossenen Kasten langsam abgekühlt. Trotzdem besitzt das Material noch eine gewisse Sprödigkeit, reckt sich schwer und reißt leicht, weshalb dasselbe theilweise nochmals in einem ringförmigen verschließbaren Kessel ausgeglüht wird, welchen die abgehende Flamme eines Frischfeuers erhitzt. Sodann folgt das 1- bis $1\frac{1}{2}$-stündige Beizen in verdünnter Schwefelsäure (3 Pfd. concentrirte Schwefelsäure auf 9 Cbf. Wasser), ein Eintauchen in Kalkwasser, das Abscheuern auf Polterbänken, das Ziehen mittelst Leierwerks, das Poliren der gröberen Sorten in theilweise mit Sägespänen gefüllten rotirenden Fässern und der feineren mittelst Ziehens durch wollene Tücher. Auch findet auf Verlangen ein Verkupfern und Verzinken des Drahtes Statt. Derselbe wird in 36 Nummern von 4,69 bis 0,13 Linien Stärke in Ringen von 10 bis $2\frac{1}{2}$ Pfd. Gewicht in den Handel gegeben. Zur Anfertigung der auf dem Oberharze von Albert erfundenen Drahtseile wird Draht von 1,70 Linien Durchmesser genommen, dessen absolute Festigkeit pro Quadratzoll 66638,5 Pfd. entspricht. Das Werk producirt jährlich 800 bis 1000 Ctnr. Draht, wobei etwa 93,34 Proc. guter Draht, 4,90 Proc. Ausschuß und 1,77 Proc. Glühverlust erfolgen. Die Qualität des Drahtes hängt nicht immer von der Beschaffenheit des angewandten Eisens ab, welches allerdings Hauptelement ist, sondern auch von der mechanischen Bearbeitung. Je beträchtlicher die auf einander folgenden Ziehlöcher an Größe abnehmen, um so spröder wird der auf eine gewisse Nummer ausgezogene Draht sein. Bei übrigens gleichen Verhältnissen mehrt sich die Sprödigkeit mit der Geschwindigkeit des Ziehens und man muß diese um so mehr vermindern, je stärker der Draht und je bedeutender die Abnahme in der Größe der Ziehlöcher ist.

Producte vom Puddelproceß. Beim Puddelproceß erfolgen nachstehende Producte:

a) Stabeisen von der verschiedensten Form, Stärke und Qualität.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
Kohlenstoff …	nicht bestimmt		0,016	0,190	0,143	0,033	0,230	0,044	0,170	0,016	—	—	0,316
Silicium …	0,252	0,131	0,122	0,144	—	0,160	0,014	0,174	0,110	0,122	0,09	0,085	—
Schwefel …	0,209	0,055	0,104	0,165	0,058	0,121	0,190	0,118	0,058	0,104	—	—	0,013
Phosphor …	0,707	0,424	0,106	0,140	0,030	0,173	0,020	0,228	0,089	0,106	—	0,417	0,115
Mangan …	—	0,014	0,280	—	—	0,029	0,110	0,250	0,330	0,280	1,868	Spur	0,198
Nickel … }	0,025	0,008	Spur	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Kobalt … }			Spur	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—
Kupfer …	0,001	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Antimon …	0,001	0,005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Titan …	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Calcium …	0,073	0,062	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnesium …	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) und 2) Von Dowlais nach Riley. 3) Von Lowmoor nach Tookey. 4) Dampfkesselblech von Russel's Hall bei Dudley nach Henry. 5) Panzerplatte von der französischen Fregatte La Gloire. 6) Desgl. von Thames Iron Comp. 7) Desgl. von Shortridge and Howall, zu hart. 8) Von Deale und Comp. 9) Von Weardale Comp.; zu hart. 10) Desgl. von Lowmoor. 11) Puddeleisen ebendaher. 12) Gewöhnliches Waleser Puddeleisen. 13) Mandelholzer Gaspuddeleisen vom Harze nach Werlisch.

b) Abfalleisen, welches auf verschiedene Art zugutegemacht wird. Dasselbe wird entweder mit Roheisen verfrischt oder für sich zu Packeten vereinigt, diese geschweißt und ausgestreckt, wobei oft ein durch große

Zähigkeit sich auszeichnendes Product, sogenanntes Ramaseisen, erfolgt.

Abfälle von Schwarzblech, Bohr- und Drehspänen verwerthet man wohl auf die Weise, daß man in das Ablaßgerinne des Eisenhohofens Vertiefungen macht, etwa 10 Proc. Abfälle in diese hineinthut und das Roheisen darüber fließen läßt, wobei sie von demselben aufgenommen werden. Solches Eisen eignet sich sehr gut zum Puddeln. Die Annahütte bei Königsberg verarbeitet viel altes Schmiedeeisen durch Packetirung, Schweißen und Ausrecken.

c) Hammerschlag, Walzsinter vom Schmieden oder Walzen des Eisens, wie beim Heerdfrischen.

d) Puddelschlacken, gaare und rohe, von ähnlicher Zusammensetzung, wie beim Heerdfrischen. Dieselben haben je nach der Periode des Processes, in der sie gefallen, folgende Zusammensetzung:

	Kieselsäure.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Kalkerde.	Magnesia.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Schwefeleisen.	Schwefel.	Phosphorsäure.	Eisen.
1)	36,8	61,0	—	—	—	1,5	—	—	—	—	—
2)	42,4	52,0	—	—	—	3,3	—	—	—	—	—
3)	46,1	45,0	1,9	1,0	2,0	3,0	—	—	—	—	—
4)	27,6	52,0	—	20,4	—	—	—	—	—	—	—
5)	29,60	48,43	1,13	0,47	0,35	1,28	17,11	1,61	—	—	—
6)	23,86	39,83	6,17	0,28	0,24	0,91	23,75	0,62	—	—	—
7)	8,96	60,49	—	13,25	7,40	9,89	—	—	—	—	—
8)	9,90	65,90	—	16,70	7,27	3,18	—	—	—	—	—
9)	18,40	65,08	—	5,17	4,92	6,02	—	—	—	—	—
10)	18,60	76,46	—	1,25	1,19	2,50	—	—	—	—	—
11)	8,96	60,49	—	13,25	7,40	9,89	—	—	—	—	—
12)	18,403	65,075	—	5,173	4,915	6,023	—	—	—	—	—
13)	18,597	76,455	—	1,252	1,109	2,504	—	—	—	—	—
14)	7,71	66,22	1,29	3,91	0,34	1,63	8,27	—	—	—	—
15)	8,32	57,67	0,78	4,70	0,26	1,88	13,53	7,07	—	7,29	—
16)	11,76	58,67	0,57	2,88	0,29	2,84	17,00	3,11	—	4,27	—
17)	15,30	60,14	2,29	0,70	0,42	Spur	16,42	—	—	4,66	—
18)	15,09	49,96	10,98	—	—	—	14,41	—	—	-	—
19)	16,79	51,42	14,87	—	—	—	5,91	—	—	—	—
20)	17,44	54,27	15,28	—	—	—	12,50	—	—	—	—
21)	21,89	52,60	—	—	—	—	4,44	—	—	—	—
22)	16,455	70,558	2,093	0,484	Spur	3,736	1,434	0,120	—	4,298	0,359
23)	26,80	56,17	7,45	0,82	0,22	0,93	6,36	—	0,18	1,90	—
24)	31,93	54,98	8,30	Spur	—	0,32	3,44	—	0,17	2,10	—
25)	31,51	57,70	8,39	Spur	—	0,44	0,88	—	0,13	2,37	—
26)	27,13	59,00	7,04	Spur	—	0,09	6,11	—	0,04	2,14	—

1) Puddelschlacke von Dowlais, dicht, graulich, schwarz, nach Berthier. 2) Desgleichen krystallinisch. 3) Puddelschlacke von Skebo in Schweden, nach Sefström. 4) Desgleichen von Couvain in den Niederlanden, nach Berthier. 5) und 6) Desgleichen von Bloomfield in England, rhombisch krystallisirt, nach Percy. 7) bis 10) Desgleichen von Rostock im Bezirke Rakonitz, die ersteren beiden krystallisirt, die beiden letzteren vom festen Schlackenboden, nach Leonhard. 11) bis 13) Schlacken vom Schlackenpuddeln zu Rostock im Bezirke Rakonitz, nach Feistmantl; 11) tafelartige Krystalle aus Blasenräumen an der obersten Stelle des Schlackenheerdes; 12) fester Schlackenboden darunter; 13) Schlackenboden, wie er während der Arbeit im flüssigen Zustande war. 14) Von Dowlais nach Riley. 15) Desgl. aus einem Puddelofen, dessen Heerdwände aus Kalkstein bestanden. 16) Desgl. bei Seitenheerdwänden aus Rotheisenstein. 17) Von Chillington Iron Works bei Wolverhampton. 18) bis 21) Puddelschlacken nach List, und zwar: 18) und 19) vor und nach dem Einschmelzen und während des stärksten Aufkochens genommen; 20) und 21) vor und nach dem Einschmelzen genommen; im Allgemeinen 6(FeO . MnO) . SiO_3. 22) Gaarschlacke vom Gaspuddeln in Mandelholz am Harz nach Hahn mit 0,499 SO_3. 23) bis 26) Schlacken nach Draßdo, und zwar resp. vom Einschmelzen, von der Verdickung des Breies, vom Aufkochen und Luppenmachen.

e) Schweißofenschlacken, häufig reicher an Eisen, als Puddelschlacken und schwerer reducirbar:

	Kieselsäure.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Kalkerde.	Magnesia.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Phosphorsäure.	Schwefel.
1)	33,47	65,83	0,74	—	—	—	—	—	—
2)	34,00	55,36	—	0,36	—	—	8,49	—	—
3)	35,15	59,97	—	—	—	4,88	—	-	—
4)	14,00	78,30	1,76	Spur	—	1,10	—	P2,80	1,25
5)	28,71	66,00	0,19	0,81	0,27	2,47	—	1,22	0,11

1) Aus Schweden, krystallisirt, nach Dugendt. 2) Von Wasseralfingen grobblättrig, nach Rammelsberg = $6(2\,FeO\,.\,SiO_3) + FeO\,.\,Fe_2O_3$. 3) Von Althütten in Böhmen nach Feistmantl. 4) Von Wittkowitz nach Löwe. 5) Von Dowlais nach Riley.

f) Puddelofengase, werden zum Vorwärmen des Eisens, zur Erhitzung der Gebläseluft und Dampfkessel 2c. verwandt.

Materialien und Apparate beim Puddeln.

Roheisen. Von wesentlichem Einflusse auf den Gang und Erfolg des Processes ist die Qualität des Roheisens, ob dasselbe grau oder weiß, reiner oder unreiner ist. Im Allgemeinen verhalten sich die verschiedenen Roheisensorten beim Puddeln ähnlich wie beim Heerdfrischen (S. 277) und kommen dabei auch dieselben Zuschläge (S. 278) zur Anwendung.

a) Spiegeleisen schmilzt dünnflüssig ein, frischt mittelmäßig rasch, aber gleichmäßig, gaart gut und giebt meist ein weiches, fadiges, zähes Eisen. Dasselbe ist aber zu kostbar, um für sich verpuddelt zu werden, und dient deshalb meist nur als verbessernder Zusatz zu minderen Roheisensorten.

b) Weißes Eisen vom Gaargange schmilzt mehr oder weniger teigartig und langsamer ein als das Spiegeleisen und gaart rascher, was aber bei einem Gehalte an Unreinigkeiten nicht immer erwünscht ist.

c) Luckige und blumige Flossen schmelzen teigartig ein, gaaren wegen ihres geringen Kohlenstoffgehalts schnell, erfordern aber zum Flüssigwerden eine sehr hohe Temperatur und geben einen größeren Eisenabgang, weshalb man sie meist nur gemeinschaftlich mit rohschmelzigeren Eisensorten im Puddelofen verwendet, während diese Uebelstände im Frischheerd (S. 277) weniger eintreten. Dem luckigen Roheisen ähnlich verhält sich das stark gefeinte Roheisen und wird dasselbe deshalb auch meist nur mit rohschmelzigem Roheisen zusammen verarbeitet, da es für sich wegen seiner Dickflüssigkeit zu schwere Arbeit beim Puddeln veranlaßt.

d) Graues Roheisen schmilzt bei höherer Temperatur dünnflüssig ein, frischt meist schwer und gaart langsamer als die weißen Eisensorten. Durch einen Gehalt an Schwefel, Phosphor ɛc. wird der Frischproceß noch erschwert und erfordert besondere Sorgfalt. Die reineren halbirten und grauen Sorten, welche bei nicht zu strengflüssiger Beschickung meist in Holzkohlenöfen erfolgen, lassen sich mit gaarenden Zuschlägen direct verfrischen, wenn nicht zu viel Schwefel und Phosphor darin enthalten ist. Ist letzteres der Fall oder hat man ein aus strengflüssiger Beschickung erblasenes graues graphitisches siliciumreiches Roheisen zu verarbeiten, so nimmt man damit vor dem Puddeln einen Reinigungsproceß, ein Feinen oder Raffiniren (S. 279) in Heerden oder Flammöfen vor, wodurch die schädlichen Bestandtheile (namentlich Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan) theilweise abgeschieden und das graue Eisen weiß, also zur Entkohlung geeigneter wird, indem sich der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff umändert, ohne daß ein bedeutender Kohlenstoffverlust entsteht. Direct verfrischt, erfordert das schwarzgraue Roheisen wegen seiner Rohschmelzigkeit viel Zeit, damit wächst der Eisenabgang und es entsteht eine kieselerdereiche, den Ofenheerd stark angreifende Schlacke. Ein Mangangehalt im grauen Roheisen ist der Bildung von Feinkorneisen förderlich.

Feinen des Roheisens. Zum Feinen des Roheisens in Heerden (Feineisenfeuer) wird dasselbe durch Umschmelzen bei viel Wind von fremdartigen Bestandtheilen befreit, wobei die (S. 307) angegebenen chemischen Vorgänge stattfinden. Der aus Eisenplatten zusammengesetzte Heerd *a* (Fig. 498 und 499) ist an drei Seiten zur Abkühlung mit Wassertrögen *b* umgeben. Die Seitenplatten *c* haben jede drei Oeffnungen für die Wasserformen *d*, für welche der Trog *e* das Wasser liefert. In der Vorderplatte *f* befindet sich die Stichöffnung *g*, durch welche das Eisen in Eingüsse abgelassen werden kann. *h* Wassertröge zum Abkühlen des Gezähes. Die Esse *k* ruht auf Platten *l*, welche den Heerd umschließen. *n* Windstellung. Man schmilzt in einem solchen, etwa $3^1/_2$ Fuß breiten, $6^1/_2$ Fuß langen und 1 Fuß hohen Heerd auf einer Sohle von Sand oder Schlacken 20 bis 30 Ctnr. Eisen unter öfterem Umrühren der geschmolzenen Masse mit Kohks oder Holzkohlen ein und führt bei Holzkohlenroheisen pro Minute 150 bis 180, bei Kohksroheisen 220 bis 240 Cubikfuß und mehr (bis 400 Cubikfuß) Luft zu. Die Düsen haben 25 bis 30° Neigung.

Vor dem Besetzen des Heerdes reinigt man denselben jedesmal von Ansätzen, füllt ihn mit Kohks bis zur gehörigen Höhe und setzt darauf 6 Stück Gänze in der Weise, daß 4 den Seiten des Ofens parallel und 2 darüber liegen.

Etwa $^1/_4$ Stunde nach dem Einsetzen schmilzt das Eisen tropfenweise vor den Formen nieder, reinigt sich dabei und sammelt sich, von Schlacken bedeckt, auf dem

Fig. 498.

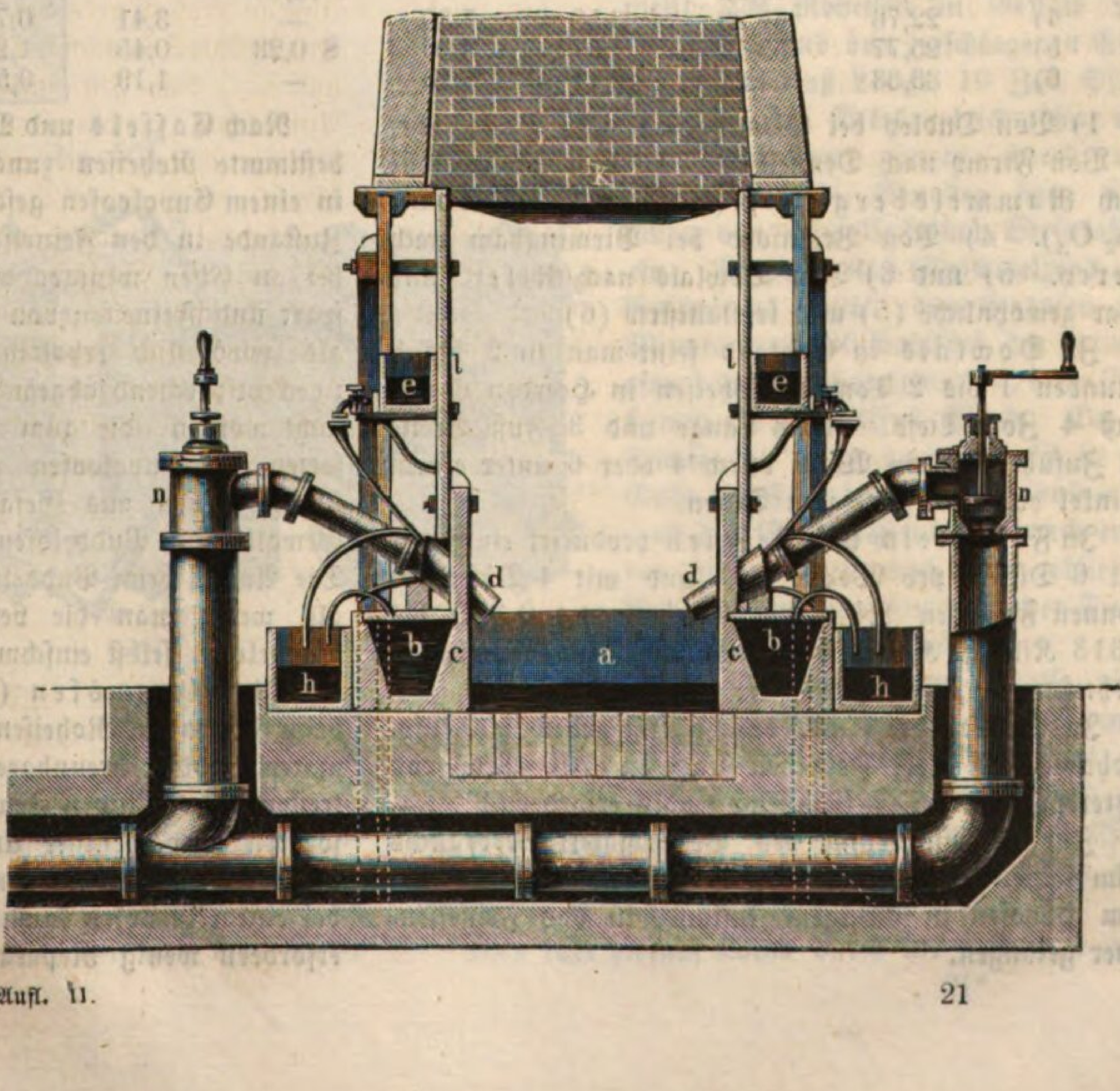
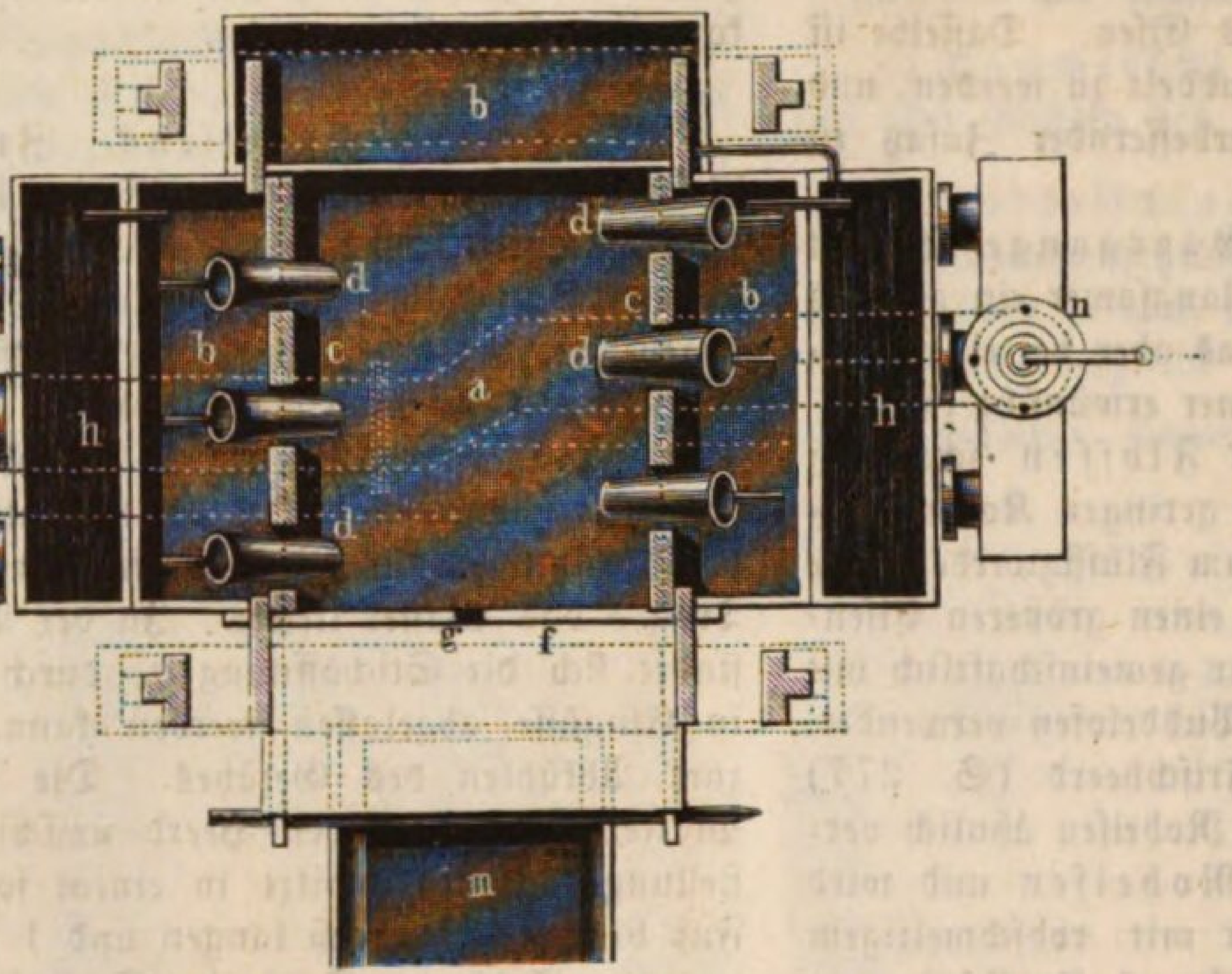


Fig. 499.



Heerde an. Die Schlacke wird gebildet durch die Asche des Brennmaterials, die Unreinigkeiten des Eisens, namentlich durch die aus dem Silicium gebildete Kieselsäure, sowie auch durch oxydirtes Eisen. Wegen des oft bedeutenden Gehalts an letzterem wirken die Schlacken auf das Eisen entkohlend. Sobald die Schlacken sehr flüssig und hellrothglühend werden und sich nicht mehr an der Brechstange ansetzen, sticht man sie, nach etwa 2 Stunden und nachdem der Wind im Heerd noch einige Zeit auf die geschmolzene Masse gewirkt hat, durch den Stich *g* gemeinschaftlich mit dem Feineisen in eine platte Form *m* ab. Dabei sammelt sich der größte Theil der Schlacke in einer Vertiefung am niederen Ende der Form an, ein geringer Theil überzieht das Eisen, welches beim Abstechen dicke Funken ohne Flamme wirft und breiige Consistenz hat. Nach dem Abkühlen mit Wasser wird die etwa 10 Fuß lange, $2\frac{1}{2}$ Fuß breite und 2 Zoll dicke Eisenplatte in Stücke zerschlagen, wie sie für den Puddelofen passen.

Ein Heerd verarbeitet in 24 Stunden an 200 Ctnr. Roheisen mit einem Aufwand von 4 bis 5 Ctnr. Kohks für je 20 Ctnr. Feinmetall. Es findet dabei ein Abgang von 13 bis 17 Proc. Statt. Holzkohlen liefern ein besseres Product als die unreinen, meist Schwefel enthaltenden Kohks. Die bei Anwendung von Holzkohlen im Feineisenfeuer sich bildenden Eisenansätze werden losgebrochen, unter einem Hammer zu Platten geschlagen und direct in den Puddelofen gebracht. Ein gefeintes Eisen von Bromford's Eisenwerken in England enthielt nach Dick 3,07 Kohlenstoff, 0,63 Silicium, 0,16 Schwefel, 0,73 Phosphor, Spur Mangan, 95,14 Eisenoxydul und 0,14 Rückstand.

Die Schlacken aus Feineisenfeuern haben nachstehende Zusammensetzung:

	Kieselsäure.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Kalk.	Magnesia.	Phosphorsäure.	Schwefeleisen.
1)	27,6	61,2	—	4,0	—	—	—	7,2	—
2)	32,2	66,5	0,9	—	—	—	—	1,7	—
3)	13,69	73,22	—	—	13,00	—	—	—	—
4)	22,76	61,28	3,58	7,30	—	3,41	0,76	—	—
5)	25,77	65,52	1,57	3,60	S 0,23	0,45	1,28	P 1,37	—
6)	33,33	54,91	2,71	5,75	—	1,19	0,50	0,99	0,27

1) Von Dudley bei Birmingham nach Berthier. 2) Von Firmy nach Demselben. 3) Von Stourbridge nach Rammelsberg $= 2\,(FeO\,.\,SiO_3 + FeO\,.\,Fe_2O_3)$. 4) Von Bromford bei Birmingham nach Percy. 5) und 6) Von Dowlais nach Riley, und zwar gewöhnliche (5) und krystallisirte (6).

Zu Dowlais in England feint man in 2 bis 3 Stunden 1 bis 2 Tonnen Roheisen in Heerden von 1 Fuß 4 Zoll Tiefe, 4 Fuß Länge und 3 Fuß Breite bei Zuführung von Wind durch 4 oder 6 unter einem Winkel von 20° geneigten Düsen.

In Frankreich und Belgien producirt ein Feuer mit 6 Düsen pro Woche 130 und mit 4 Düsen 90 Tonnen Feineisen bei einem Consum von 0,303 bis 0,313 Kilogr. Kohks auf 1 Kilogr. eingeschmolzenes Roheisen.

In Schlesien (zur Königshütte) geben 100 Pfd. Roheisen 90 Pfd. Feineisen und zu 100 Pfd. von letzterem sind 2,727 Cubikfuß Kohks erforderlich.

Zur Verminderung des Brennmaterialverbrauchs beim Feinen lassen Clay und Birck das Roheisen aus dem Hohofen in flüssigem Zustande in das Feineisenfeuer gelangen.

Nach Cassels und Morton wird das zum Puddeln bestimmte Roheisen zunächst mit geeigneten Schlacken in einem Cupoloofen geschmolzen und dann in flüssigem Zustande in den Feineisenheerd gebracht. Es soll dabei an Eisen weniger verloren gehen, an Kohks gespart und Feineisen von gleichförmigerer Beschaffenheit als gewöhnlich erhalten werden. Der Feinheerd ist zweckentsprechend abgeändert. Auch ist mit Nutzen versucht worden, die zum Puddeln bestimmten Roheisensorten im Cupoloofen zusammenzuschmelzen und das flüssige Eisen aus Gefäßen durch eine Oeffnung im Gewölbe der Puddelöfen auf deren Heerd auszugießen. Die Arbeit beim Puddeln verläuft dann regelmäßiger, als wenn man die verschiedenen Roheisensorten im Puddelofen selbst einschmilzt.

Die Flammöfen (Weißöfen, Feinöfen), die beim Feinen des Roheisens entweder durch festes Brennmaterial oder brennbare Gase geheizt werden, übertreffen die englischen Feuer in der Production nicht, erfordern aber weniger Arbeiter, die Arbeit ist weniger beschwerlich, als vor dem offenen Feuer, man braucht bei einem Gasofen kaum halb so viel Wind, die Oefen erfordern wenig Reparaturen und das erzeugte Eisen

(Weiß- oder Reineisen) giebt beim Puddeln weniger Schlacke, geht trockner in der Arbeit und verträgt einen stärkeren Zusatz von grauem Eisen. Das Weißeisen ist reiner, als das in den Feineisenfeuern mit Kohks in Berührung gewesene. Behuf Erzeugung brennbarer Gase lassen sich weniger werthvolle Brennstoffe benutzen.

Die zur Königshütte in Oberschlesien von Eck eingerichteten Steinkohlengasweißöfen (Fig. 500 und 501) haben nachstehende Einrichtung: Der 2 Meter hohe, oben 0,35 Meter, mitten 0,58 Meter und

Fig. 500.

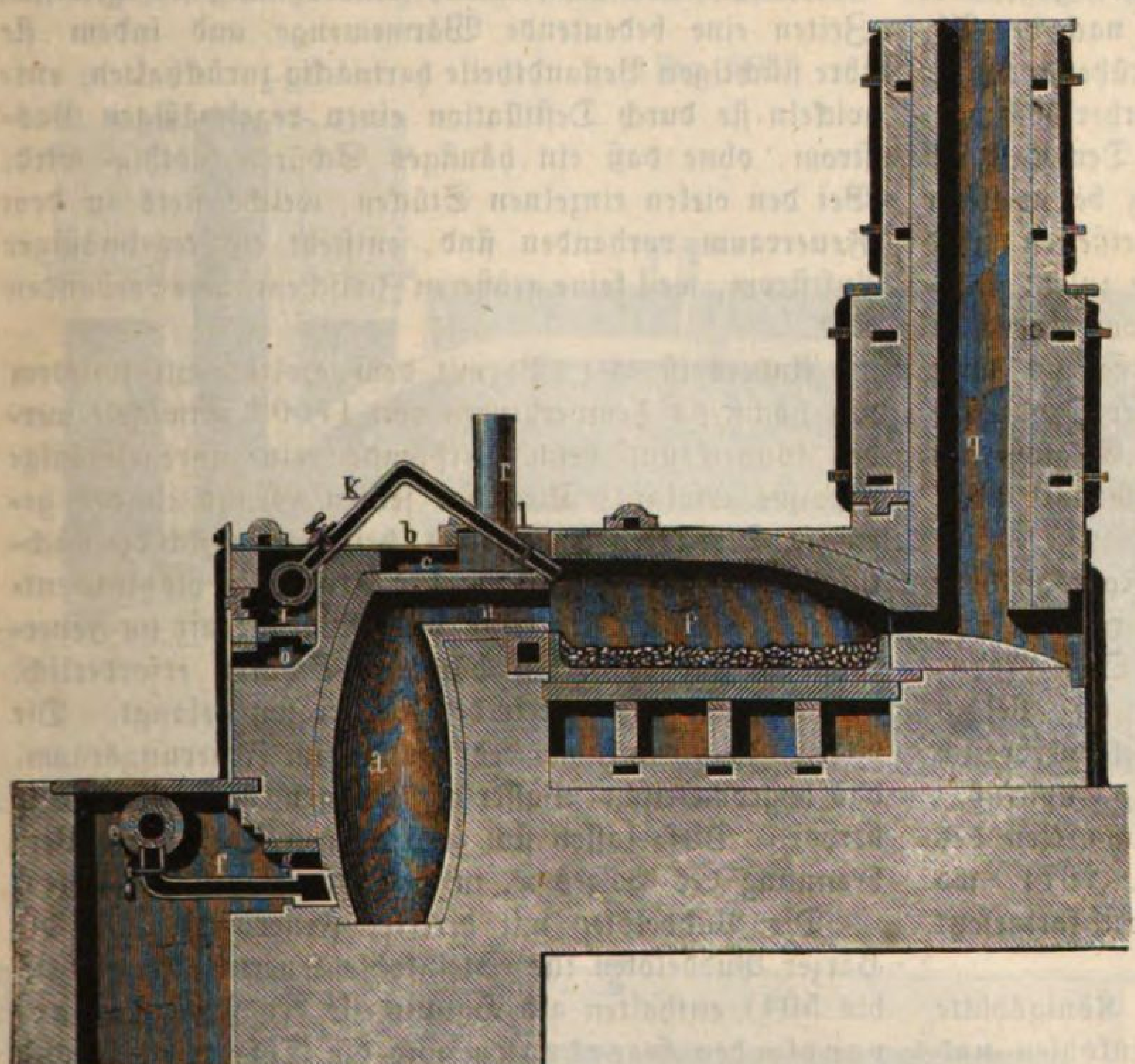
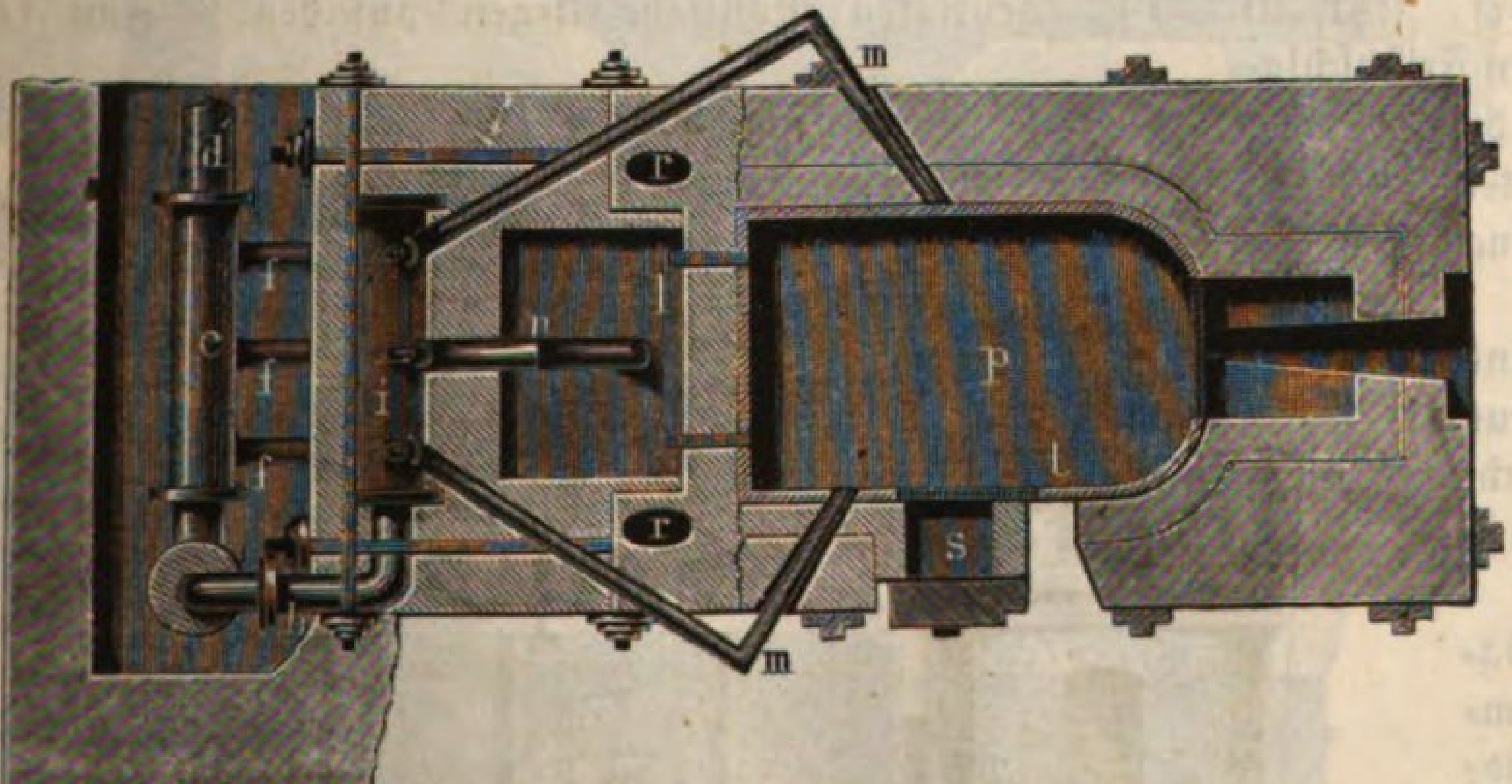


Fig. 501.



unten 0,4 Meter weite Gasgenerator a wird durch die mit einer Eisenplatte b versehene Oeffnung c mit nicht backenden Steinkohlen geheizt. Der kalte Gebläsewind tritt durch d in den 0,3 Meter weiten und 1,32 Meter langen Cylinder e und gelangt theils durch die Röhren f in den Blechkasten g und von hier durch zwei Düsen in den Gasgenerator, theils strömt er aus dem Cylinder e durch die Röhre h in den Cylinder i. Hier theilt sich der Wind wieder, ein Theil tritt durch die Röhre k in den Blechkasten l und dann mit Stechen auf den Ofenheerd, ein anderer Theil tritt durch die Formen m ebenfalls auf den Heerd. Durch Hähne läßt sich der Luftzutritt reguliren. Die im Generator a erzeugten Gase treten über die Feuerbrücke n auf den Heerd und werden durch den heißen Wind verbrannt. Durch einen Hülfsrost o kann der Cylinder i erhitzt werden. Der Heerd p ist 1,70 Meter lang, an der Feuerbrücke 1,20 Meter, an dem Fuchs 0,10 Meter breit und resp. 0,60 Meter und 0,08 Meter hoch. Die Esse q ist 0,40 Meter weit und 4,7 Meter hoch. r sind blecherne Essen, welche den Zweck haben, einen starken Luftzug unter der gußeisernen Heerdplatte und längs den Seitenwänden des Ofens zur Abkühlung herbeizuführen. s Arbeitsöffnung. t Stichöffnung.

Der Heerd des Ofens wird in Form einer flachen Mulde mit etwas Neigung nach der Stichöffnung t aus grobkörnigem Sand in der Mitte 6 Zoll stark geschlagen und bei Weißglühhitze hart gebrannt. Man setzt anfangs Posten von 4 bis 5 Ctnr. Roheisen ein und erhöht dieselben, nachdem sich der Heerd mehr oder weniger ausgetieft hat, auf 30 bis 40 Ctnr. Man vertheilt das Roheisen in Gestalt von Brucheisen und von zerschlagenen Gänzen von 2 Fuß Länge, 10 Zoll Breite und 1½ Zoll Stärke gleichmäßig und locker auf dem ganzen Heerd und schmilzt in 3½ Stunden beim Einfüllen von 4¾ Cubikfuß Steinkohlen ein. Während des Einschmelzens und Raffinirens erhält der Gasofen pro Minute etwa 200 Cubikfuß, der Flammofen beim Einschmelzen 220, beim Raffiniren 221 Cubikfuß Wind. Da am Fuchse die Hitze geringer als in der Nähe der Feuerbrücke ist, so muß während des Einschmelzens das nach ersterem hin theilweise noch starr gebliebene Roheisen aufgebrochen und der Feuerbrücke genähert werden.

Die eingeschmolzene Masse rührt man mit einem Haken zuweilen durch, bricht noch vorhandene Brocken los, zertheilt sie und breitet, wenn dieselben verschwunden sind, etwa 10 Pfd. gepochten Kalkstein gleichmäßig über das Metallbad, um dadurch die zähe Schlackendecke dünnflüssig zu machen.

Man läßt hierauf Wind durch die beiden je nach

der Beschaffenheit des Roheisens ½ oder ¾ Zoll weiten Seitendüsen *m* auf den Heerd treten, wodurch das sich läuternde und theilweise von zurückgetriebener Schlacke entblößte Eisen in circulirende Bewegung versetzt wird. Unter zeitweiligem Nachsetzen von Kalkstein und öfterem Umrühren der Eisenmasse setzt man die Läuterung des unter beständigem Blasenwerfen und schwachem Funkensprühen bei der Arbeitsöffnung treibenden Eisens so lange (2½ bis 5 Stunden) fort, bis eine Schöpfprobe beim Erkalten einen rein weißen, strahligen Bruch zeigt. Man zieht alsdann die auf der Abstichseite liegende Düse weg, damit die gegenüber liegende Düse das Eisen um so kräftiger nach der Abstichöffnung treibt, und läßt das funkensprühende Weißeisen in ein gußeisernes, mit Kalkmilch vorher überzogenes und gut getrocknetes Gerenne ab. Der Kalk soll Schwefel aufnehmen und der Eisenabgang bei weiterer Verarbeitung sich vermindern. Das Weißeisen wird bis auf etwa ⅓ der Gerennlänge mit der zuletzt nachfließenden Schlacke bedeckt, den nicht davon bedeckten Theil des 1 bis 1½ Zoll starken Weißeisens kühlt man mit Wasser ab, um die Bildung einer Orydkruste beim Erstarren zu vermeiden. Nach dem Erkalten des Eisens löst sich die Schlacke, welche 16 bis 20 Proc. Eisen enthält, gut ab.

Die Stichöffnung wird hierauf mit Kohksgestübbe und dann mit Sand geschlossen, der Heerd reparirt und von Neuem der Proceß begonnen. Ein Ofen producirt wöchentlich etwa 600 Ctnr. Weißeisen. Bei 5 bis 9 Proc. Abgang beträgt der Steinkohlenverbrauch für 1 Ctnr. Weißeisen durchschnittlich 1½ Cubikfuß.

Ein solcher Ofen kann auch zum Umschmelzen des Roheisens behuf der Gießerei dienen (S. 267), wo dann aber der Orydationsproceß nicht so weit fortgesetzt wird, wie beim Feinen.

Im Jahre 1856 verbrauchte man zu Königshütte auf 1 Ctnr. Feineisen 1,36 Cubikfuß Steinkohlen und 1 Pfd. Kalkstein bei 10,74 Proc. Abgang; zu Gleiwitz bei 6 Proc. Abgang 9,4 Tonnen Steinkohlen auf 100 Ctnr. Feineisen. Zu Königsbronn in Würtemberg feuert man den Weißofen mit Torf, setzt 20 bis 30 Ctnr. Holzkohlenroheisen mit gaaren Frischschlacken ein und rührt nach dem Schmelzen die Masse um. Durch 4 Formen wird erhitzter Wind auf den Heerd geleitet. Der Abgang beträgt 5 bis 6 Proc.

Nach **Parry** wird der Proceß des Feinens beschleunigt, wenn man das Roheisen aus dem Hohofen in einen Flammofen absticht und in oder auf dasselbe **überhitzten Wasserdampf** leitet.

Puddelöfen. Puddelöfen sind aus möglichst feuerfestem Material hergestellte Flammöfen, in denen man eine genau zu regulirende hohe Temperatur und eine bald orydirende, bald reducirende Wirkung hervorbringen muß.

Ihrer wesentlichen Einrichtung nach lassen sich die **Puddelöfen** in solche mit **directer** und mit **Gasfeuerung**, sowie in **einfache** und **Doppelpuddelöfen** eintheilen.

1) **Puddelöfen mit directer Feuerung.** Die Oefen mit directer Feuerung werden meist nur durch Steinkohlen geheizt, seltener durch andere Brennmaterialien, wie z. B. durch Braunkohlen oder lufttrocknes Holz zu Surahammer und Nyby in Schweden.

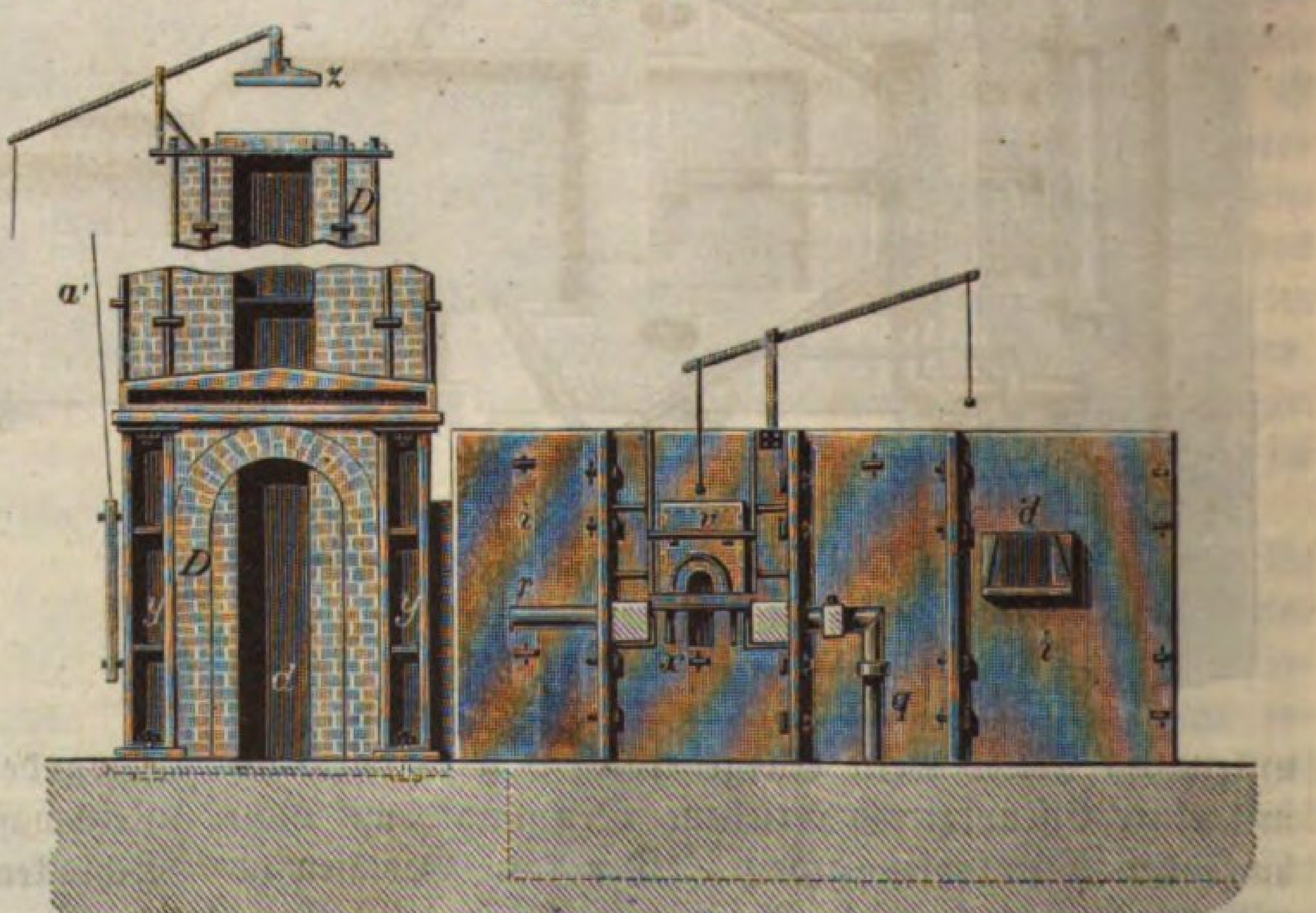
Die Steinkohlen entwickeln gewöhnlich eine Temperatur über 2000° C. und man kann deshalb damit den zu bearbeitenden Körpern sehr leicht Temperaturen von 1200 bis 1400° C. mittheilen, welche bei den meisten Hüttenprocessen ausreichen. Es geben diese Brennstoffe wegen ihrer großen Dichtigkeit in einem Feuerraum von beschränkter Ausdehnung in gewissen Zeiten eine bedeutende Wärmemenge und indem sie ihre flüchtigen Bestandtheile hartnäckig zurückhalten, entwickeln sie durch Destillation einen regelmäßigen Gasstrom, ohne daß ein häufiges Schüren nöthig wird. Bei den vielen einzelnen Stücken, welche stets in dem Feuerraum vorhanden sind, entsteht ein regelmäßiger Luftstrom, weil keine größeren Zwischenräume vorhanden sind.

Anders ist es z. B. mit dem Holze, mit welchem nur höchstens Temperaturen von 1700° entwickelt werden können und beim Verbrennen eine unregelmäßige Flamme erfolgt. Dies hat seinen Grund in der geringen Dichtigkeit des Holzes, bei welcher sich die flüchtigen Elemente im Anfang der Erhitzung plötzlich entwickeln; es häuft sich keine hohe Wärmekraft im Feuerraum an und es ist ein häufiges Schüren erforderlich, wobei immer Luft mit in den Schürraum gelangt. Die vielen Zwischenräume des Holzes im Feuerungsraum, das hygrometrische Wasser ꝛc. bringen auch Nachtheile hervor. Diese lassen sich zum großen Theil durch Verbrennung des Holzes ꝛc. in Gasgeneratoren beseitigen.

Die Puddelöfen mit directer Feuerung, z. B. die Harzer Puddelöfen für Steinkohlenfeuerung (Fig. 502 bis 504), enthalten als Hauptheile den **Feuerungsraum**, den **Heerdraum** und die **Esse** nebst **Fuchs**.

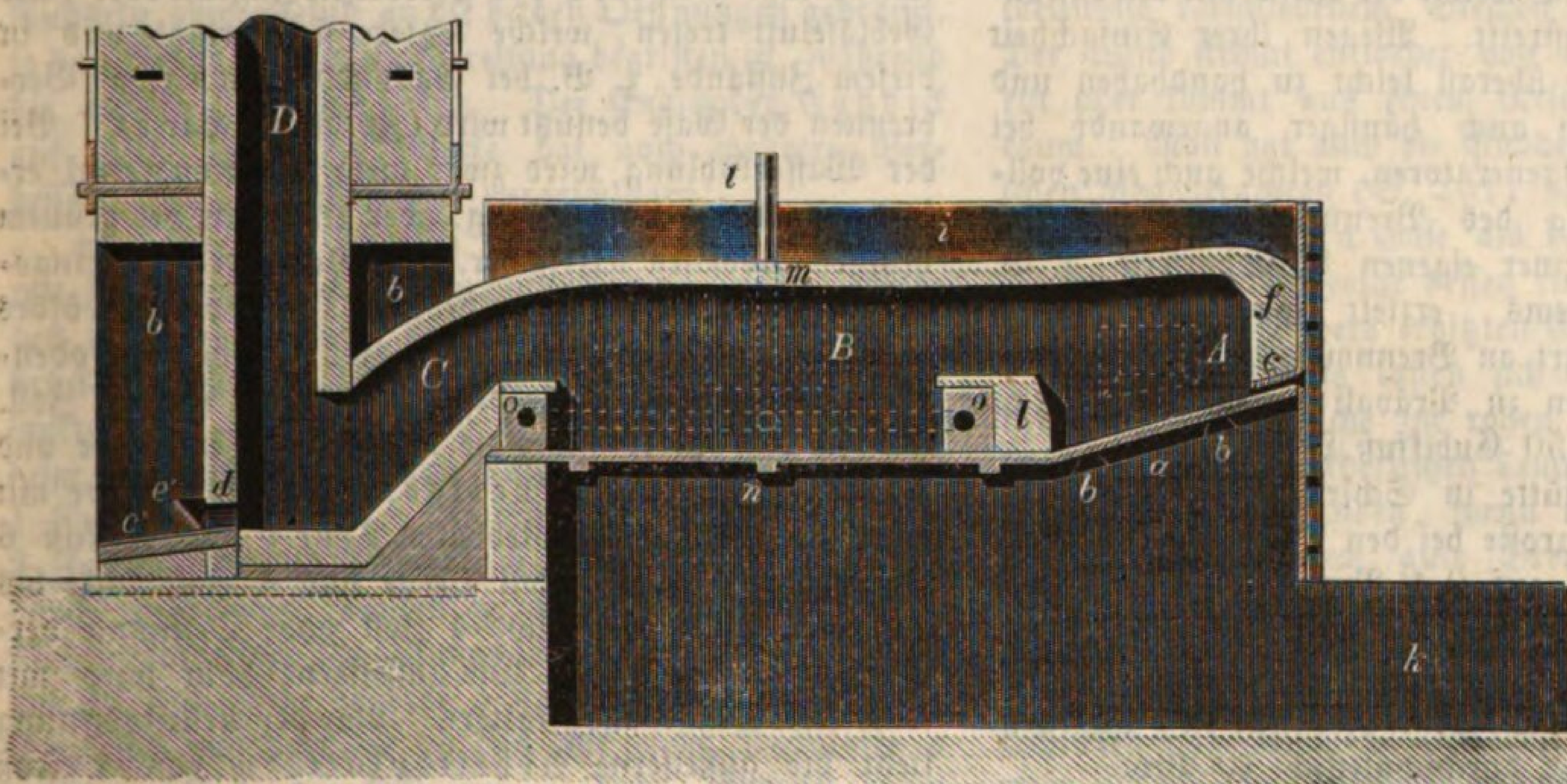
a) Der **Feuerungsraum** *A* enthält den aus 17 schmiedeeisernen Traillen *a* bestehenden 3 Fuß 10 Zoll langen und 2 Fuß 11 Zoll breiten Rost. Die etwa 14° geneigten Roststäbe liegen auf den 3 Fuß 10

Fig. 502.



Zoll langen gußeisernen Rostbalken *b*, welche an der Basis 4 Zoll, an der Spitze 1 Zoll dick sind. *c* gußeiserne Rostplatte, 3 Fuß 10 Zoll lang, 9 Zoll breit und 2 Zoll dick. Zum Rost führt das Schürloch *d*, von 10 Zoll vorderer, 1 Fuß 4 Zoll hinterer Weite und 9 Zoll Höhe, davor der gußeiserne Schürkasten *e* von 1 Fuß Länge, 1 Fuß 4 Zoll vorderer und 10 Zoll hinterer Weite. Das Gemäuer *f* ist 8 Zoll, *g* 1 Fuß 1 Zoll und *h* 1 Fuß 6 Zoll dick. Die nächste Steinlage um den Rost ist feuerfest. Der Rost, wie der ganze Ofen ist mit 5 Fuß 4 Zoll hohen und 1 Zoll dicken gußeisernen und gehörig verankerten Umkleidungsplatten *i* versehen. Höhe des Rostes über der Hüttensohle hinten 2 Fuß 8 Zoll, an der Feuerbrücke Fuß 4 Zoll. Höhe des Canals *k* 2 Fuß. Höhe der Feuerbrücke *l* über dem Roste 1 Fuß 4 Zoll, Höhe des Gewölbes über der 1 Fuß 5 Zoll breiten und 2 Fuß 11 Zoll langen Feuerbrücke 1 Fuß 1 Zoll. Höhe des Gewölbes bei 6 Zoll Entfernung vom Gemäuer *f* über dem Roste 1 Fuß 9 Zoll. Länge vom Gemäuer *f* bis oben zur Feuerbrücke *l* 3 Fuß 1 Zoll. Dicke des aus feuerfesten Steinen bestehenden Gewölbes *m* 6 Zoll.

Fig. 503.



Der Rost *a* liegt geneigt, um der zutretenden Verbrennungsluft eine größere Wirkungsfläche darzubieten. Die Roststäbe sind $1\frac{1}{2}$ Zoll breit und dick, die Zwischenräume $\frac{3}{4}$ Zoll weit. Solche flachen oder wenig geneigten Roste gestatten nur eine unvollständige Benutzung des in gröberen Stücken anzuwendenden Brennmaterials, indem viel glühende Cinder durch den Rost fallen. Dieser Uebelstand wird bei den Treppenrosten (Fig. 505) zum größten Theil vermieden. *a* Eisenplatten, in Zwischenräumen treppenförmig über einander liegend mit einer Neigung von 40°, bei verschiedenen Brennmaterialien zu modificiren. *b* Trichter zur Aufnahme des Brennmaterials, oben 27 Zoll weit, 17 Zoll hoch, 48 Zoll breit und mit einer Neigung der hinteren 24 Zoll langen Seite von 48°. *c* Schieber zur Entleerung des Trichters auf den Treppenrost. *d* $10\frac{1}{2}$ Zoll weite Oeffnung, mit einem horizontalen Schieber verschlossen, durch welche die Asche des Brennmaterials nach unten entfernt werden kann, was auch seitwärts durch die $13\frac{1}{2}$ Zoll weite Oeffnung *e* möglich ist. *f* Feuerbrücke, 2 Fuß stark, 20 Zoll hoch über dem Treppenrost und 12 Zoll über dem Flammofenheerd, vorn 4 Fuß, hinten 3 Fuß breit, und 11 Zoll unter dem Gewölbe. Die durch das Flammloch *g* ziehenden Gase werden durch Luft verbrannt, welche durch den Canal *h* tritt.

Fig. 504.

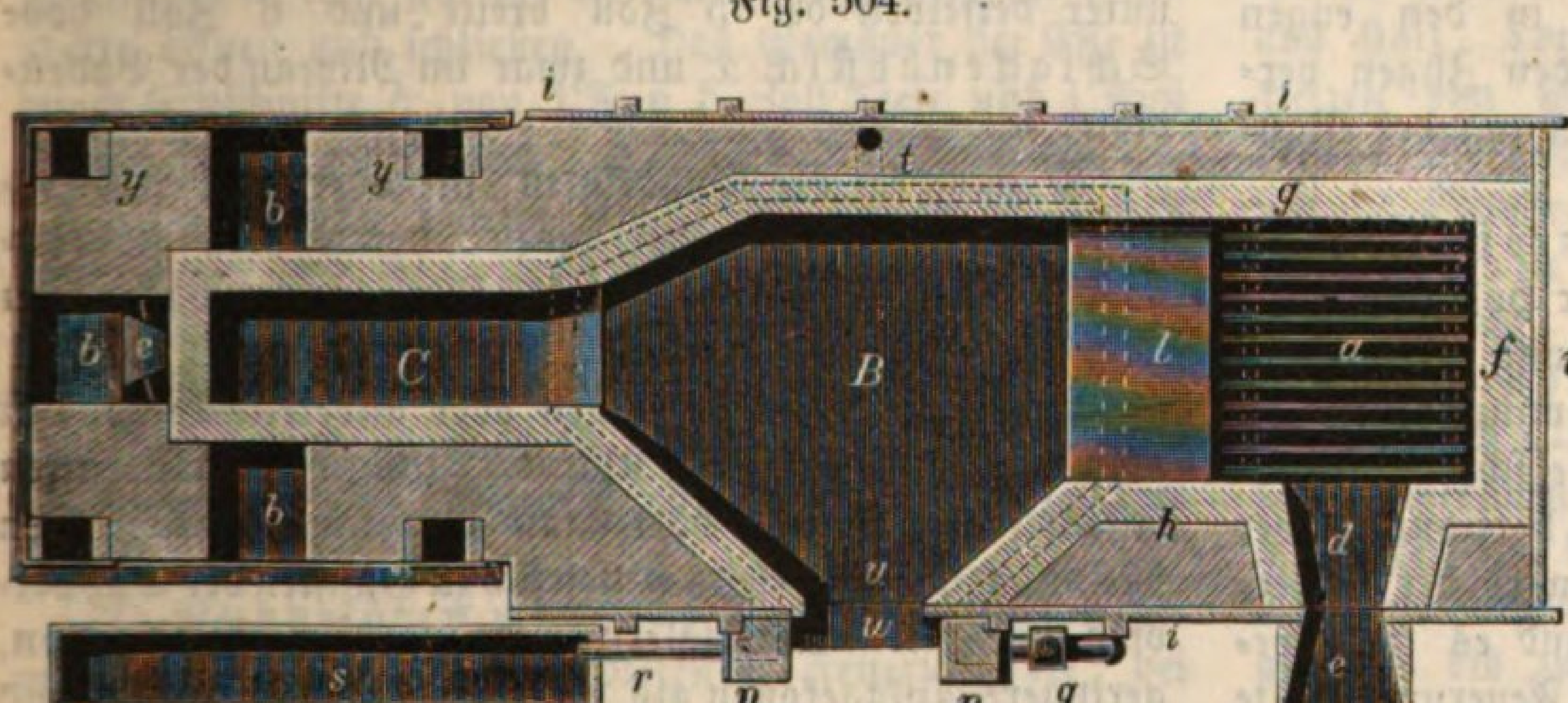
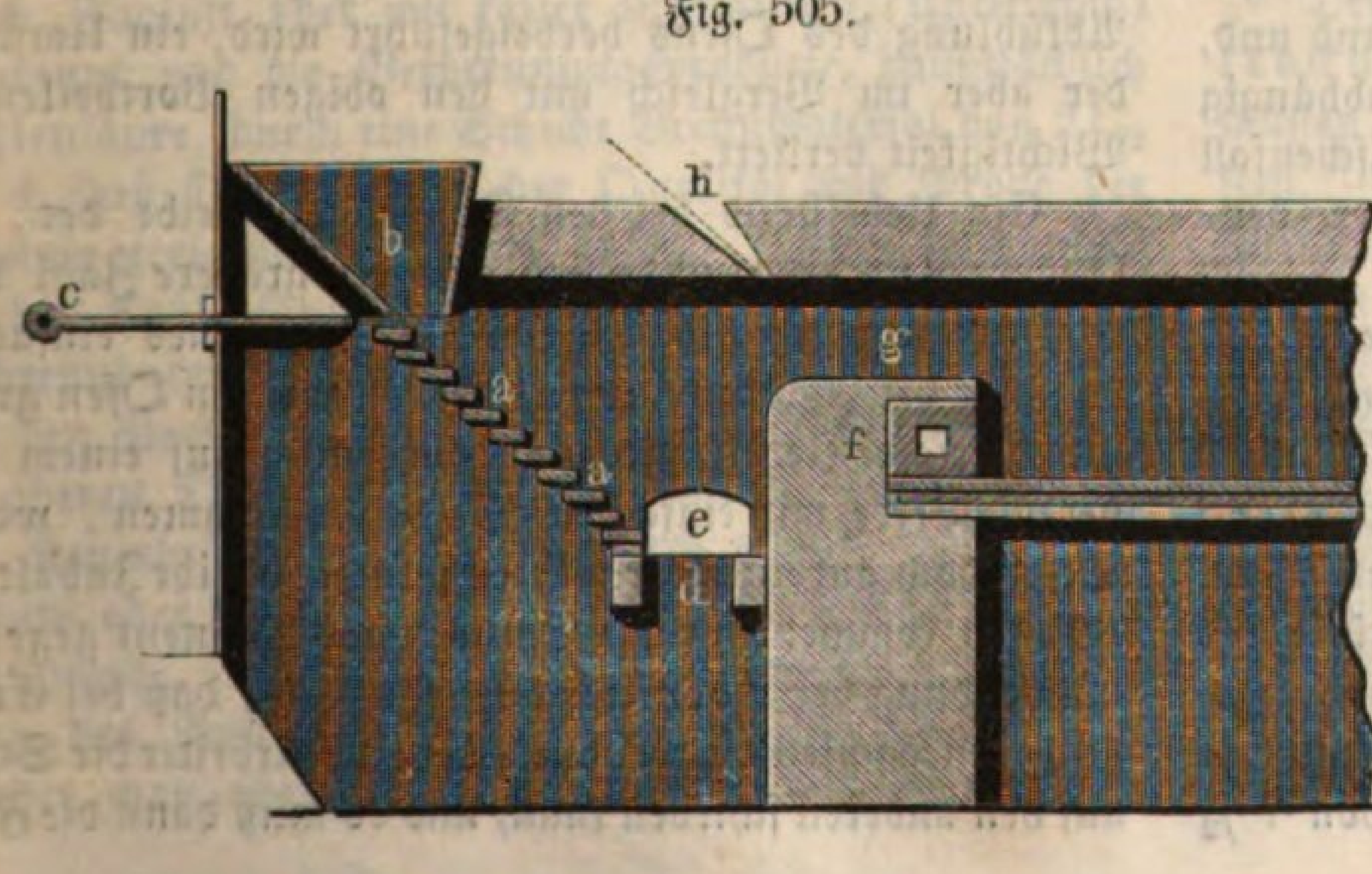


Fig. 505.



Solche Treppenroste haben bei

Puddel- und Schweißöfen (z. B. in Leoben, zur Alvenslebenhütte in Schlesien) bei mageren Steinkohlen und Braunkohlen eine bedeutende Brennmaterialersparung herbeigeführt, indem dabei Luft und Brennmaterial fortdauernd gleichmäßig in passendem Verhältniß in den Verbrennungsraum gelangen und in letzterem keine beträchtliche Temperaturschwankung vorkommt. Der Cinderfall wird fast ganz vermieden und die kleineren Kohksstückchen verbrennen vollständig, sowie überhaupt kleines Brennmaterial. Fette Steinkohlen eignen sich weniger für den Treppenrost, indem sie sich in dem großen Feuerungsraum zu voluminösen Klumpen ballen und dadurch Canäle entstehen, durch welche der Wind nur unvollständig benutzt hindurchstreift. Wegen ihrer Einfachheit sind die Treppenroste überall leicht zu handhaben und werden eben deshalb auch häufiger angewandt bei Kohlenklein, als Gasgeneratoren, welche auch eine vollkommene Ausnutzung des Brennmaterials gestatten. Durch Anbringung einer eigenen Windbatterie, z. B. zu Prävali und Krems, erzielt man eine höhere Temperatur und spart an Brennmaterial. Alle Puddel- und Schweißöfen zu Prävali haben jeder durchschnittlich 200 bis 250 Cubikfuß Oberwind.

Zu Alvenslebenhütte in Schlesien fiel nach Anwendung der Treppenroste bei den Puddelöfen der Kohlenverbrauch von 0,5 auf 0,4 Proc. pro Ctnr. Rohschienen. Es kommen etwa 20 Proc. Kleinkohlen mit zur Verwerthung und ein Ofen verarbeitet in einer zwölfstündigen Schicht 28 Ctnr. Roheisen in 7 Chargen, bei einem Abgang von durchschnittlich 10 Proc.

Heilmann bringt am Fuße des Treppenrostes noch einen horizontalen Rost an und führt in den engen Canal, welcher das Feuergewölbe mit den Zügen verbindet, atmosphärische Luft zur Verbrennung des Rauches zu.

Auch sind Puddelöfen mit Pultrost, z. B. zu Hammerau in Oberbayern, besonders für Holz und Torf, aber auch für Steinkohlen in Anwendung gekommen. Bei dieser Einrichtung tritt die Verbrennungsluft von oben zum Brennmaterial, die Flamme schlägt niederwärts durch den Rost und tritt dann horizontal über den Heerd des Flammofens. Dadurch wird der Sauerstoff der Luft vollständiger ausgenutzt und es tritt weniger leicht, als bei der gewöhnlichen Feuerung, kalte Luft in den Ofen.

Im Aschenfall der Puddelöfen befindet sich zuweilen zum Auslöschen der Cinder ein Wasserstand und, um von den atmosphärischen Einflüssen weniger abhängig zu sein, leitet man wohl bei geschlossenem Aschenfall schwach gepreßte Gebläseluft (Unterwind) unter denselben.

b) Der Heerdraum *B*. Auf der gußeisernen, aus 2 Theilen bestehenden Bodenplatte *n* (Fig. 502 bis 504) von 7 Fuß 10 Zoll Länge, 5 Fuß 2 Zoll Breite und 3 Zoll Dicke ruht das Heerdeisen *o* von Gußeisen. Dasselbe ist 10 Zoll hoch und 7 Zoll dick. Länge des Heerdeisens von der Feuerbrücke bis zum Fuchs im Lichten 5 Fuß 6 Zoll, von vorn nach hinten 4 Fuß 6 Zoll; Breite an der Arbeitsöffnung 1 Fuß 6 Zoll und vorn zwischen den Enden *p* (von 7 1/2 Zoll Breite, 9 Zoll Dicke und 7 Zoll Höhe) 1 Fuß 8 1/2 Zoll. Seitenlänge an der Feuerbrücke 3 Fuß 1 1/2 Zoll, am Fuchs 1 Fuß 6 Zoll. Während die Bodenplatte durch die darunter circulirende Luft gekühlt wird, kühlt man das Heerdeisen durch Wasser oder Luft. Ersteres tritt in dem mit einem Hahn versehenen Rohre *q* von unten in die Höhe, circulirt in einem 2 Zoll weiten Canal des Heerdeisens und fließt bei *r* aus in einen Wassertrog *s* zum Kühlen des Gezähes. Sollte sich in dem Canal Wasserdampf bilden, so kann derselbe durch das Rohr *t* entweichen. Statt Wasser im Heerdeisen circuliren zu lassen, spritzt man dasselbe wohl nur von Zeit zu Zeit ein, sobald es verdampft ist. Zuweilen läßt man durch das Heerdeisen Zugluft oder kalte Gebläseluft treten, welche letztere sich erhitzt und in diesem Zustande, z. B. bei Gaspuddelöfen, zum Verbrennen der Gase benutzt wird (Zorge am Harze). Bei der Wasserkühlung wird zwar mehr Brennmaterial erfordert, als bei Luftkühlung, aber erstere ist bei grauem hitzigen Roheisen wirksamer. Das Heerdeisen ist ringsum von feuerfesten Steinen bedeckt. Höhe des Gewölbes *m* über dem Heerdeisen 1 Fuß 5 Zoll. Höhe der Bodenplatte *n* über der Sohle des Canals *k* 3 Fuß 7 Zoll.

Zu dem Heerd führt die 1 Fuß 4 1/2 Zoll hohe und 1 Fuß 6 Zoll breite Arbeitsöffnung *u*, welche mit einer auf- und niederschiebbaren Thür *v* von 1 Fuß 6 Zoll Höhe, 1 Fuß 7 Zoll Breite und 4 Zoll Dicke bis auf eine 4 Zoll weite und 4 Zoll hohe Oeffnung verschlossen werden kann. Die gußeiserne Thür wird mit feuerfester Masse ausgefüttert. Vor der Arbeitsöffnung liegt die gußeiserne Arbeitsplatte *w* von 1 Fuß 10 1/2 Zoll Länge, 6 Zoll Breite und 2 Zoll Dicke, und unter derselben der 5 Zoll breite und 6 Zoll hohe Schlackenabstich *x* und zwar im Niveau der Bodenplatte *n*.

Je nachdem die Puddelöfen eine oder zwei Arbeitsthüren einander gegenüber haben, nennt man sie einfache oder Doppelpuddelöfen; auch hat man Quadrupelöfen.

Ueber die Wahl der einen oder anderen Methode ist man noch nicht völlig im Klaren. Von den erfahrensten Eisenhüttenmännern hört man die entgegengesetztesten Meinungen. Einerseits stellen sich zu Gunsten der Doppelöfen eine Brennmaterialersparung, größere Production, geringere Anlagekosten als bei zwei einfachen Oefen und Ersparung an Arbeitslohn, andererseits führt man dagegen an, daß wegen Anwendung zweier Thüren eine Abkühlung des Ofens herbeigeführt wird, ein Umstand, der aber im Vergleich mit den obigen Vortheilen an Wichtigkeit verliert.

Ein Uebelstand bei den Doppelöfen bleibt der, daß längere Zeit gebraucht wird, um die größere Zahl Luppen zu zängen, als die kleinere Zahl eines einfachen, daß also der Abbrand der fertigen Luppen im Ofen größer ist. Derselbe Uebelstand kann aber auch auf einem größeren Werke mit einfachen Oefen vorkommen, wo die Oefen doch aufeinander warten müssen, bis ihr Inhalt zum Zängen kommen kann. Ein weiteres Moment gegen die Anwendung der Doppelöfen besteht darin, daß bei Erzeugung eines schlechten Products der eine Arbeiter die Schuld auf den anderen schieben kann, und es muß dann die Frage

näher erörtert werden, welcher Nachtheil für das Werk pecuniär größer ist, derjenige, welcher bei Doppelöfen durch Verschlechterung der Producte entsteht, oder derjenige, welcher durch erforderliche Vermehrung des Aufsichtspersonals erwächst. Nach Tunner gestatten die Doppelöfen, zufolge den im Oesterreichischen gemachten Erfahrungen, zwar eine nicht unbedeutende Ersparung an Brennmaterial, führen aber einige Nachtheile mit sich und sind nur bei gutem Roheisen und theurem Brennmaterial zweckmäßig.

Auf Ebbw Vale Eisenwerk in Südwales haben Puddel- und Schweißöfen eine Arbeitsöffnung in der Nähe der Feuerbrücke und eine zweite an der anderen Seite in der Nähe der Esse. Die Chargen werden beim Puddeln abwechselnd an die beiden Oeffnungen gebracht, so daß die eine in der Vorbereitung begriffen ist, während die andere bearbeitet wird. Der Engländer Caddick auf dem genannten Werke hat noch mehrere Verbesserungen an Puddelöfen vorgeschlagen.

c) Esse D. Dieselbe wird durch den Fuchs C mit dem Heerdraume in Communication gesetzt. Höhe des Gewölbes m über der 1 Fuß 3 Zoll breiten Fuchsbrücke 10 Zoll. Bis zur Esse verringert sich die Fuchsbreite auf 1 Fuß $1^1/_2$ Zoll und die Oeffnung, welche beim Zusammentreffen von Fuchs und Esse entsteht, ist 1 Fuß 10 Zoll hoch. Die Esse hat im Lichten 1 Fuß 2 Zoll Breite und Tiefe bei 51 Fuß Höhe und erhält durch gußeiserne Säulen y größere Dauerhaftigkeit. Das quadratische Umfassungsgemäuer der Esse hat bis auf 20 Fuß Höhe beinahe 5 Fuß Seitenlänge und verjüngt sich von dort bis an das mit einer Deckplatte z versehene Ende der Esse auf 3 Fuß. Mittelst einer Zugstange a' läßt sich die Essenmündung durch die Deckplatte öffnen und schließen. Das Gemäuer der Esse ist durch Einschnitte b' von 1 Fuß 5 Zoll Tiefe und 1 Fuß 2 Zoll Breite geschwächt. c' ist eine gußeiserne Schlackenplatte von 1 Fuß $10^1/_2$ Zoll Länge, 1 Fuß 2 Zoll Breite und $2^1/_2$ Zoll Dicke, mit einer $^1/_2$ Zoll tiefen Rinne versehen, durch welche, sowie zuvor durch die Oeffnung d' Schlacke ausfließen kann, welche durch den Fuchs übergegangen ist. Damit die Schlacke flüssig bleibt, wird das Blech e' mit glühenden Kohlen gefüllt.

2) Puddelöfen mit Gasfeuerung. Man begreift unter Gasfeuerung diejenige Feuerungsart, bei welcher man den Brennstoff in dem unteren Theil eines mehr hohen als weiten Ofenraumes (Gasgenerator) durch Zugluft oder mit kalter Gebläseluft (Unterwind) verbrennt und die Verbrennungsproducte, hauptsächlich Kohlensäure, durch eine Schicht Brennmaterial von $2^1/_2$ bis 4 Fuß Dicke je nach der Qualität und Größe der Brennmaterialstücke steigen läßt. Dabei verwandelt sich die Kohlensäure durch Aufnahme von Kohlenstoff in brennbares Kohlenoxydgas, welches gemeinschaftlich mit den Producten der trocknen Destillation, welche sich im oberen Theil des Generators bilden, über und vor der Feuerbrücke im Heerde durch erhitzte Gebläseluft (Ober- oder Ueberwind) verbrannt und zur Heizung benutzt wird. Während man den Unterwind zur Schonung des Rostes und der Wandungen nicht erhitzt, wendet man oben einen Windstrom mit großer Geschwindigkeit und hoher Temperatur (bis 400° C.), d. h. unter Verhältnissen an, welche zu einer starken und augenblicklichen Verbrennung am geeignetsten sind. Die Theilung der ganzen zuzuführenden Luftmenge hängt von den Umständen der Gasificirung ab. Je höher die Temperatur im Feuerungsraume, um so mehr Gase entwickeln sich. Bei den Kärnthner Holzgasöfen (Fig. 511 und 512) verbraucht man auf 1 Th. gedarrtes Holz 6,19 Th. Luft, wovon etwa $^1/_{10}$ unten in den Generator strömt, während das Uebrige zur Verbrennung der Gase benutzt wird.

Der Verbrennungswind wird entweder durch eine schlitzförmige Düse (Kärnthner Holzgasöfen) oder durch mehrere gewöhnliche Düsen mit demselben oder mit theilweise verschiedenem Stechen (Krems) eingeführt. Der Wind strömt entweder von oben durchs Gewölbe ein oder kommt aus einem Reservoir im Feuerungsraum. Man hat auch die Puddelöfen mit Siemens'schen Regeneratoren (S. 201) versehen, in denen sowohl die brennbaren Gase als der Verbrennungswind erhitzt werden, in Folge dessen eine höhere Temperatur, als bei nicht besonders erhitzten Gasen erzielt wird.

Auf diese Weise lassen sich Brennmaterialien und deren Abfälle, welche im rohen Zustande die für bestimmte Zwecke erforderlichen Temperaturen nicht geben, für dieselben verwenden, wenn man sie in Gase verwandelt. Aber auch gute Brennmaterialien können auf diese Weise oft am vortheilhaftesten ausgenutzt werden, indem sich daraus bei guter Vorbereitung Wärmemengen erzeugen lassen, die den theoretisch berechneten nahe kommen. Während die Steinkohlen mehr zur directen Feuerung als zur Gasfeuerung angewandt werden (S. 328), so benutzt man häufig die aus Holz, Torf und Braunkohlen erzeugten Gase zum Heizen von Puddel- und Schweißöfen. Das Holz besteht am besten aus 6 bis 10 Zoll langen Stücken mit $^1/_4$ Quadratfuß Querschnitt und darüber; zu kleines Holz giebt zu einem großen Brennmaterialverbrauch Veranlassung. Stücktorf verwendet man in Ziegelform; Braunkohlen am besten in Eigröße bis zu 20 Quadratzoll Querschnitt; backende Steinkohlen können pulverförmig sein, aller andere Gruß hat am zweckmäßigsten $^1/_4$ bis 2 Cubikzoll Größe.

Eine sorgfältige Vorbereitung der Brennmaterialien, obgleich bis zu einem gewissen Grade kostspielig, darf nicht unterlassen werden, wenn eine gute ökonomische Benutzung derselben erzielt werden soll.

Den größten Effect geben diese Brennstoffe im getrockneten oder gedarrten Zustande. Holz und Torf müssen wenigstens ganz lufttrocken, besser aber gedarrt sein. Braunkohlen müssen durch Liegen in bedeckten, luftigen Räumen ihre Feuchtigkeit verloren haben; beim Darren zerfallen sie zu sehr. Steinkohlen läßt man nach dem Fördern auch gern einige Zeit in bedeckten Räumen lagern. Ein feuchtes fossiles Brennmaterial darf nicht gemeinschaftlich mit bereits getrocknetem Torf, Holz oder Holzkohlen verwandt werden.

Das Darren der Brennmaterialien geschieht am wohlfeilsten mit der Ueberhitze der aus einem Feuerraum strömenden Gase, indem man dieselben entweder nach gehöriger Abkühlung in den Darrkammern unmit-

telbar mit dem Brennstoff in Berührung bringt (Holzbarren zu Lippitzbach in Kärnthen, zu Lesjöfors in Schweden) oder daß man die heißen Gase in Röhren durch den Darrraum circuliren läßt (Neuberg in Steyermark). Erstere Methode ist wirksamer.

Statt heißer Gase kann man auch erhitzte Gebläseluft von schwacher Pressung anwenden (Kärnthen, Zorge am Harz). Die Darrkammern sind entweder mehr horizontal und es bewegt sich das Brennmaterial dem trocknenden Agens entgegen, oder sie sind mehr vertical, das Brennmaterial liegt gewöhnlich auf einem Rost und die heißen Gase durchdringen dasselbe von unten nach oben oder umgekehrt. Das letztere in Schweden übliche Verfahren (S. 301), wobei die Feuchtigkeit nach unten zieht, ist am wirksamsten. Zu Freudenberg in Kärnthen werden in 4 Darrkammern, jede von 3 Klafter 3 Fuß Breite, 3 Klafter 5 Fuß Länge und 9 Fuß Höhe über dem hölzernen Rost, 1600 Cubikfuß Wind von 80° R. und fast ohne Pressung pro Minute unter den Rost geleitet.

Nach v. Schwind sind Erfordernisse zur vollständigen Benutzung der Wärme zum Trocknen: Zertheilung des Stoffes oder Darstellung großer Oberflächen; Hervorbringen eines warmen trocknen Luftstroms; Einleitung einer Bewegung des Materials gegen den Luftstrom; Entlassung der trocknenden Luft, bevor sie sich zu condensiren beginnt. Ein diesen Erfordernissen entsprechender Apparat müßte so construirt sein, daß sich in einem etwa 4 Klafter langen, 3 Fuß weiten und 4 bis 6 Fuß hohen Canal eine mit Torf ꝛc. beladene Kette ohne Ende einem warmen Luftstrom entgegenbewegt. Man würde auf diese Weise das Trocknen am schnellsten und vollständigsten erreichen.

Die Puddelöfen haben entweder isolirt stehende Gasgeneratoren oder ihr Feuerungsraum vor der Feuerbrücke ist dazu vorgerichtet. Die Form und Größe des Generators ist hauptsächlich durch das Brennmaterial bedingt. Dieses wird entweder auf einem Rost mittelst durch eine Esse hervorgebrachter Zugluft verbrannt oder mittelst Gebläseluft, die man entweder unter einen Rost leitet (Fig. 513 u. 514) oder direct zwischen das Brennmaterial unten in den Generator blasen läßt (Fig. 511 u. 512). Ist das Brennmaterial in größeren Stücken vorhanden und leichter verbrennlich, so tritt in letzterem Falle der Wind gewöhnlich nur durch eine weite Düse zu (Fig. 506 bis 508, 511 u. 512); bei dichtem oder kleinem Brennmaterial (Sandkohle, Anthracit, Braunkohlen-, Holzkohlen- und Kohkslösche ꝛc.) leitet man den meist von einem Ventilator kommenden Wind durch mehrere Düsen in den Generator (Fig. 509 und 510).

Man giebt den Generatoren mit Gebläsen den Vorzug, weil sie in Bezug auf Brennmaterialaufwand und regelmäßigen Betrieb bessere Resultate liefern als die mit Zugluft betriebenen, gewöhnlich auch wohlfeiler herzustellen sind als mit der Esse. Bei der Stabeisenbereitung führen die kleinsten Unterbrechungen pecuniäre Verluste herbei.

Die Generatoren müssen hinreichend geräumig sein; zu geringer Inhalt ist ihr größter Fehler. Die für Holzkohlen, Braunkohlen und Steinkohlen geeigneten brauchen geringere Dimensionen des horizontalen Querschnitts und geringere Höhe, als solche für Holz und Torf. Die Gase müssen in einer solchen Höhe abgeleitet werden, daß die Kohlensäure in Kohlenoxydgas umgewandelt ist. Bei staubförmigen Brennmaterialien müssen die Gase langsamer durchziehen als bei Stücken.

Durch die Unregelmäßigkeiten in der Dicke der Brennmaterialschicht entstehen Uebelstände, welche in der Praxis noch nicht zu überwinden sind, besonders aber der, daß es nicht möglich ist, alle Wärme, die eine gegebene Brennmaterialmenge theoretisch zu geben vermag, theils zu erzeugen, theils nutzbar zu machen.

Die Arbeiten beim Gasofenbetrieb bestehen hauptsächlich im Aufgeben des Brennmaterials und Ausräumen der Asche vom Roste oder von der Sohle des Generators.

Das Aufgeben des Brennmaterials geschieht entweder seitwärts oder von oben. Man muß Sorge tragen, daß dabei die äußere Luft nicht in den Generator dringt und brennbare Gase entweichen. Durch ersteren Umstand wird das normale Verhältniß zwischen Gas und Luft gestört, die Gase verbrennen zu früh oder die Flamme enthält auf dem Arbeitsheerde einen sehr veränderlichen Ueberschuß an Luft und die Temperatur sinkt. Durch eine passende Schiebervorrichtung des mit einem Deckel versehenen Aufgebetrichters (Fig. 506 u. 509) läßt sich das Schürloch hinreichend verschließen. Le Play empfiehlt folgende Vorrichtung: Ein hohler Cylinder von Gußeisen oder Blech hat oberflächlich seiner Länge nach eine 14 Zoll weite Oeffnung und dreht sich frei um seine Achse in einer hölzernen, engen Umhüllung über dem Generator. Der Cylinder wird mit Holz gefüllt und mittelst eines Rades um die Hälfte seiner Peripherie gedreht, wobei das Holz in den Generator fällt. Damit die Temperatur der über die Freuerbrücke ziehenden Gase den Cylinder nicht trifft, legt man ihn in hinreichender Entfernung über dieselbe.

Die mit Rost und Esse versehenen Oefen bedürfen eines genauen Schlusses der Schüröffnung weniger als solche, bei denen Gebläseluft in den unten geschlossenen Generator geleitet wird. Bei ersteren muß der Zug der Esse der Wirkung des Druckes das Gegengewicht halten, welcher in dem oberen Theil des Generators durch die plötzliche Verwandlung der flüchtigen Elemente des Brennmaterials in Gase und am Eingange des Arbeitsheerdes durch das Einströmen atmosphärischer Luft zu entstehen strebt. Der Druck der Gase, selbst in demjenigen Theile des Apparats, der von der Esse am entferntesten liegt, muß unter dem atmosphärischen bleiben, damit der Generator die zur Production der brennbaren Gase erforderliche Luftmenge erhält. In die unten verschlossenen Generatoren wird dagegen die Luft in Folge eines überschüssigen Druckes eingeführt, der zum Theil auf der ganzen Höhe des Generators besteht, sowohl in der Region, in welcher sich die Gase durch Destillation des Holzstoffes entwickeln, als auch in der, wo die Luft durch die Form einströmt. Es ist daher nöthig, die Thür, durch welche das Brennmaterial in den Generator gelangt, mit einem mögstlich genauen Schluß zu versehen. In der Nähe der Arbeitsthüren besteht der überschüssige Druck auch noch, so daß auf

denselben Flammen ausströmen, hauptsächlich wenn frisch gefeuert wird. Aber der Einfluß der Esse läßt sich schon wahrnehmen und nicht immer ist die hervorbringende Flamme so stark, daß die Arbeiter dadurch an ihrer Beschäftigung verhindert werden. Bei den Generatoren mit Rost und Esse wird die äußere Luft beim Schüren leichter in den Generator durch den Einfluß der Esse gesogen und dadurch ist eine weniger gleichförmige Temperatur hineinzubringen, als bei den Gebläsegeneratoren.

In Kärnthen haben Puddel- und Schweißöfen (Fig. 511 u. 517) gleich guten Erfolg gegeben, mag man den Generator mit Gebläse oder mit Rost und Esse vorgerichtet haben.

Sollte die aus der Arbeitsöffnung herausschlagende Flamme dem Arbeiter lästig werden, so kann man sie durch eine $^1/_4$ Zoll breite und 2 bis 4 Zoll hohe Düse, welche kalte Luft derselben entgegen bläst, seitwärts oder nach dem Innern des Ofens zu treiben.

Das Ausräumen der Asche geschieht am zweckmäßigsten auf die Weise, daß man durch einen, gewöhnlich durch eine Thür verschlossenen Schlitz in einiger Entfernung über dem Roste oder über den Düsen eiserne Abfangstäbe dicht neben einander durch das Brennmaterial treibt und unterhalb dieser Stäbe durch eine zum Rost führende Thür die Asche auszieht (Fig. 509). Damit hierbei eine Unterbrechung des Betriebs nicht eintritt, muß man, namentlich bei kleineren Dimensionen, zwei Generatoren anwenden, die abwechselnd gereinigt werden.

Die Puddelöfen müssen so construirt sein, daß sich in ihnen eine hohe Temperatur erzeugen läßt. Die Höhe des Gewölbes über dem Heerde beträgt 14 bis 16 Zoll, bei Schweißöfen 8 bis 10 Zoll. Nach dem Fuchs zu senkt sich das Gewölbe, um die Gase, welche ihr Volum durch die Verbrennung vermindert haben, dort in einer hinreichenden Spannung, überhaupt eine gleichmäßige Hitze zu erhalten. Die Höhe des Gewölbes über der Fuchsbrücke ist von wesentlichem Einfluß auf den Brennmaterialverbrauch. Die über die Feuerbrücke tretenden Gase verbrennen nicht unmittelbar an den Düsen, sondern vereinigen sich erst auf derselben, brennen daselbst an und die Hitze gelangt dadurch an den Ort ihrer Bestimmung, auf den Heerd. Heißere und weniger Wasserdampf enthaltende Gase kommen schneller zum vollständigen Verbrennen und brauchen eine kürzere Feuerbrücke. Ihre Länge wechselt zwischen 15 bis 30 Zoll, beträgt aber durchschnittlich 24 Zoll.

Enthalten die Gase viel Wasserdämpfe, so verlöschen sie zuweilen wieder, nachdem sie kurze Zeit gebrannt haben. In solchem Falle stellt man zur Vermeidung heftiger Explosionen den Verbrennungswind ab und zündet sie dann erst wieder an.

Reißen die erzeugten Gase Staub mit, so muß man denselben durch Anbringung eines Staubkastens beseitigen. Der Staub verschlechtert beim Puddeln das Eisen und überzieht beim Schweißen die Stücke, wodurch die Hitze von den Stücken abgehalten und zu größerem Abbrand Veranlassung gegeben wird.

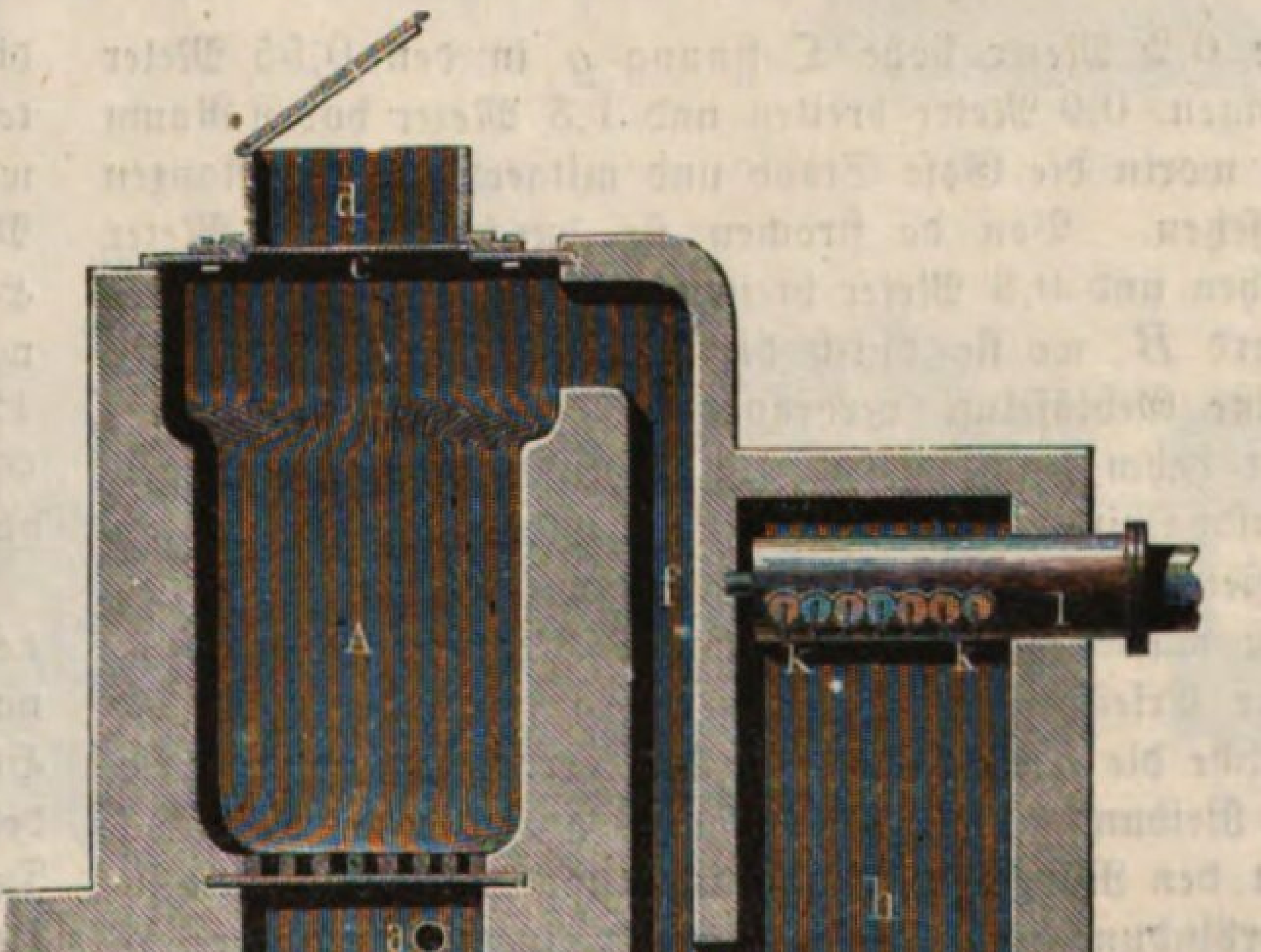
Man stimmt die Hitze in den Gaspuddelöfen entweder dadurch, daß man mittelst der Register die Luftmengen verändert, welche in den Generator und den Puddelofen gelassen werden, oder daß man den Generator mit mehr oder weniger Brennmaterial speist. Soll die Temperatur im Ofen gesteigert werden, so verbindet man beide Wirkungsmittel. Könnte man die Luftquantitäten, welche das Brennmaterial und die Gase bedürfen, genau abmessen, so würde die größtmögliche Intensität des Feuers entstehen. Dieses genaue Abmessen hat aber große Schwierigkeiten in der Praxis, da beide Portionen Luft unter verschiedenem Druck eingeführt werden müssen, damit die brennbaren Gase und die Verbrennungsluft sich gehörig mischen. Die Schwierigkeit eines solchen Abmessens wird noch dadurch gesteigert, daß die Luft in erwärmtem Zustande zur Anwendung kommt. Schinz hat versucht, durch einen selbstwirkenden Regulator diese Schwierigkeit zu heben.

Beiträge zur Gashüttenkunde haben hauptsächlich Bischoff, Le Play, Thoma und Zerrenner geliefert.

Die Benutzung der Eisenhohofengase zum Puddeln wird stets eine beschränkte bleiben, weil ihre Ableitung aus dem Ofenschacht Störungen im Betriebe herbeiführt, und diese unterbrechen wieder den Puddelproceß. Der mitgeführte feine Staub kann das Puddeleisen verderben.

a) Gaspuddelöfen mit isolirt stehendem Gasgenerator. Die hierher gehörigen Gasgeneratoren sind mehr oder weniger Modificationen des vom Hüttenmeister Bischoff in Mägdesprung am Harze und von Thoma construirten Generators, ohne oder mit Gebläse. Ein französischer Holzgaspuddelofen hat nachstehende Einrichtung (Fig. 506 bis 508): Der Gasgenerator *A* besteht aus einem gemauerten, unten 1,1 Meter weiten, oben 1,4 Meter langen, 1,2 Meter breiten und 2,1 Meter hohen Schacht mit Rost,

Fig. 506.



unter welchen durch eine Düse a erhitzte Luft mittelst eines Ventilators geleitet werden kann. Der Raum b unter dem Rost ist 0,5 Meter hoch und 0,8 Meter breit. Das gedörrte Holz wird in den am Boden mit einem Schieber c versehenen eisernen Kasten d von 0,7 Meter Länge, 0,5 Meter Breite und 0,3 Meter Höhe gethan. Soll chargirt werden, so schließt man den Deckel e, um Gasverlust zu vermeiden, und zieht den Schieber c auf. Die erzeugten Gase treten in den 0,25 Meter breiten und 0,5 Meter langen Canal f und von da durch

Fig. 507.

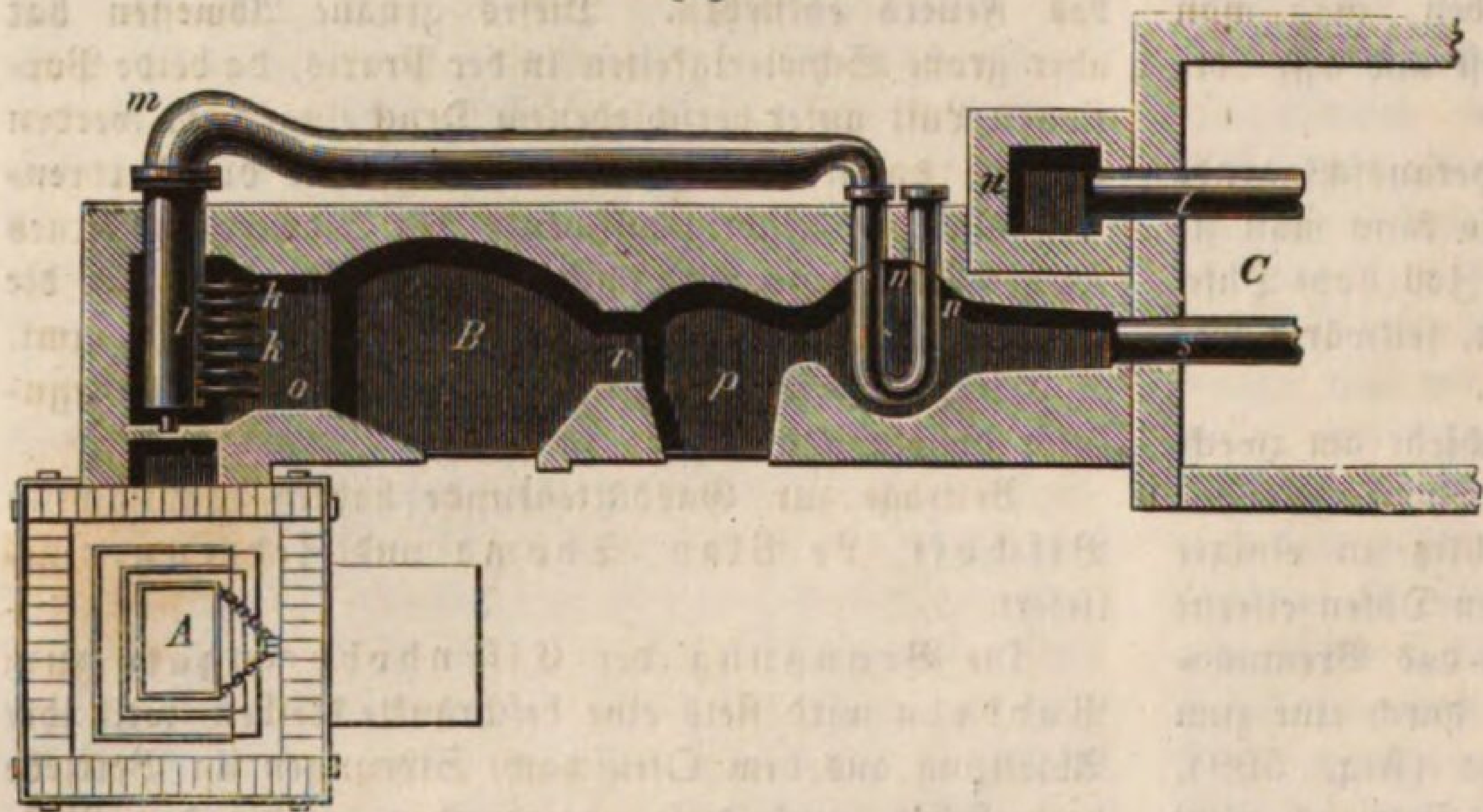
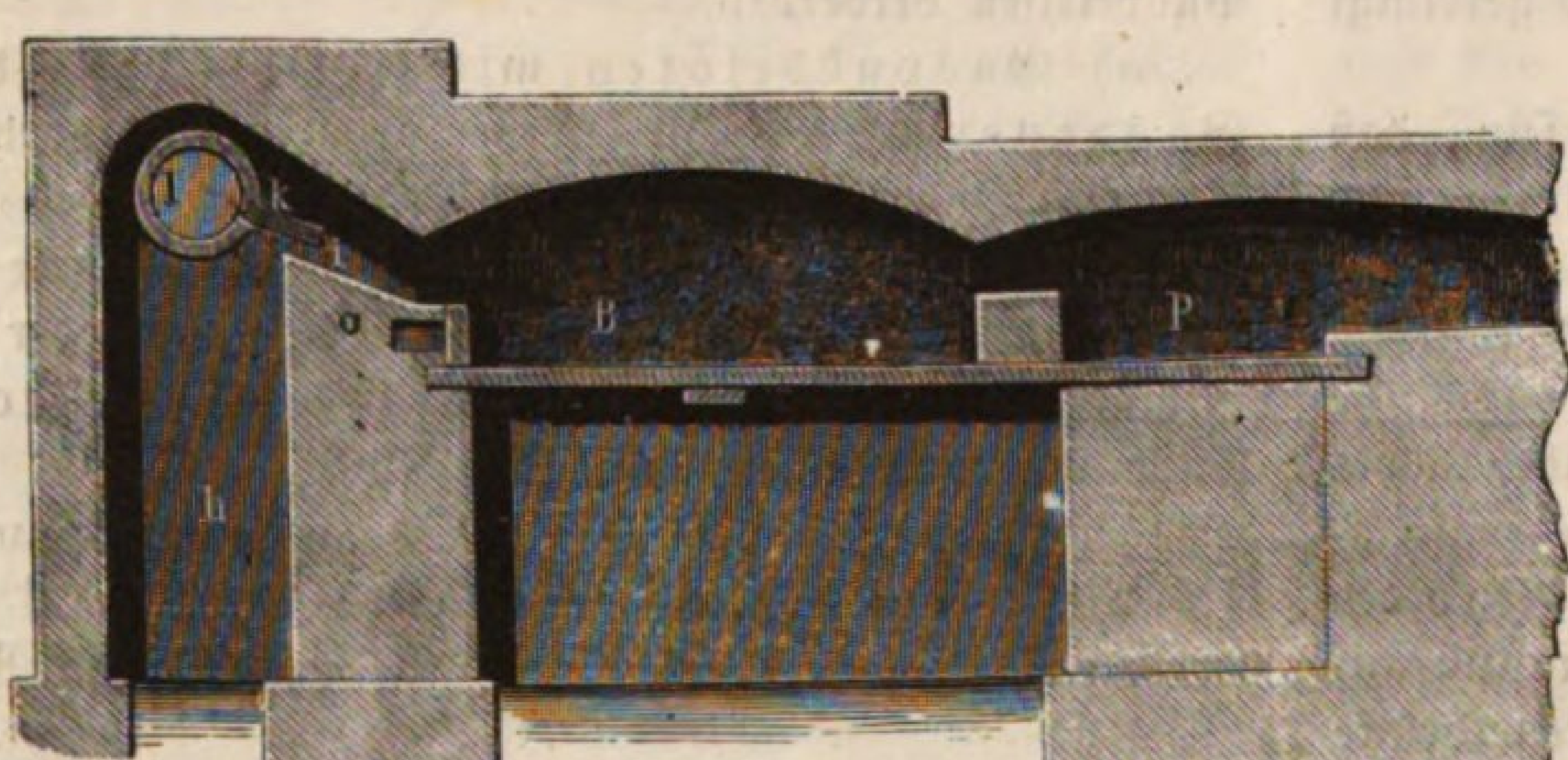


Fig. 508.



die 0,2 Meter hohe Oeffnung g in den 0,55 Meter langen, 0,9 Meter breiten und 1,8 Meter hohen Raum h, worin die Gase Staub und mitgerissene Substanzen absetzen. Von da strömen sie durch den 0,2 Meter hohen und 0,8 Meter breiten Schlitz i auf den Puddelheerd B, wo sie durch die aus 7 Düsen k zugeleitete heiße Gebläseluft verbrannt werden. Die blechernen mit Lehm beschlagenen Düsen sind auf die blechernen Ansätze eines 1,3 Meter langen und 0,3 Meter weiten gußeisernen Cylinders l gesteckt, welcher drehbar ist, so daß man den Düsen verschiedene Neigung geben kann. Zur Erleichterung der Bewegung tritt die Röhre m, welche die erwärmte Gebläseluft herbeiführt, nur durch die Reibung in die Oeffnung des Cylinders l. Sie steht mit den Röhren n zur Erwärmung der Gebläseluft in Verbindung und diese wieder mit einem Ventilator. o Feuerbrücke, 0,7 Meter lang, 0,6 Meter breit und über dem Heerd 0,2 Meter hoch. Zur Abkühlung dient ein von Luft durchzogener Canal in derselben, vorn ist sie mit einer gußeisernen Platte versehen. Die gußeiserne Heerdplatte hat 1,5 Meter Länge und 1,2 Meter Tiefe und ist mit einem 0,55 Meter hohen Gewölbe überspannt. Eine 0,65 Meter breite Arbeitsthür führt zu dem Heerde. Der Puddelheerd ist von dem Vorwärmheerd p für das zu puddelnde Roheisen durch die 0,2 Meter hohe, 0,3 Meter breite und 0,35 Meter lange Feuerbrücke r aus Ziegelsteinen getrennt. Ueber derselben liegt das Gewölbe 0,2 Meter hoch. Der Vorwärmeheerd p ist 0,8 Meter breit, 0,9 Meter tief und das Gewölbe 0,5 Meter darüber. Die aus demselben tretenden heißen Gase erhitzen die in den Röhren n befindliche Luft, treten dann durch eine Röhre s in die Darrkammer C für das Holz und endlich kehren sie durch t in die quadratische Esse u von 0,4 Meter Seitenlänge zurück.

Soll der Apparat in Betrieb gesetzt werden, so verbrennt man in demselben zunächst lufttrocknes Holz, giebt dann etwas Wind und entzündet das entwickelte Gas durch in den Ofen eingeworfene brennende Späne. Dann chargirt man mit gedarrtem Holz, bis nach 10 bis 12 Stunden der Puddelofen in Weißgluth geräth. Man schürt alle 8 Minuten und überzeugt sich von der Höhe der Holzlage durch eine von oben eingebrachte Stange. Die Verbrennungsluft hat eine Temperatur von 170 bis 200° C. und ihre Zuleitung muß je nach der erforderlichen Temperatur sorgfältig regulirt werden. Die aus dem Generator tretenden Gase haben eine Temperatur von 260 bis 300° C.

Nachdem der Ofen in Weißgluth gekommen, setzt man 175 Kilogr. = 350 Zollpfd. weißes und graues bereits vorgewärmtes Roheisen ein, schmilzt und mindert, sobald das Eisen steigt, die Hitze. Dann arbeitet man das Eisen bei gesteigerter Hitze mehrmals durch, bis Frischeisen erfolgt, welches unter einem Aufwerfhammer gezängt wird. Man verarbeitet in 12 Stunden 8 bis 10 Chargen Holzkohlenroheisen. Beim Darren wird das zu verwendende Eichen-, Buchen- und Lindenholz auf 120 bis 130° C. erhitzt, wobei es 27 Proc. an Gewicht verliert und etwa noch 4 Proc. Wasser enthält.

Ein mehrdüsiger Generator für Brennmaterialklein nach Thoma (Fig. 509 und 510) hat nachstehende Einrichtung: a Generator von $4\frac{1}{2}$ Fuß Höhe, 2 Fuß 6 Zoll Länge und 1 Fuß 6 Zoll Breite, dessen Boden b mit feuerfestem Thon aufgestampft ist. Der Wind tritt aus dem Rohre c durch 4 Düsen d. Den Düsen gegenüber befinden sich 4 mit gläsernen Pfropfen verschlossene Oeffnungen, durch welche die Düsen, wenn sie Ansätze erhalten, gereinigt werden können. e Schlitz, durch den eiserne Abfangstangen eingeschoben

werden, damit man die Schlacken ungehindert durch *f* ausziehen kann. *g* Vertiefung zur Aufnahme der Abfangstangen. *h* Canal zur Ableitung der Gase. *i* Späheloch, um die Höhe des Brennmaterials im Schachte zu beobachten, welches je nach seiner Beschaffenheit 18 Zoll bis $2^1/_4$ Fuß hoch darin stehen muß. *k* Schürloch, unten mit Schieber, auf welchem die Charge zu liegen kommt. Damit kein Gasverlust entsteht, wird beim Chargiren der Deckel des Schürlochs zugemacht und dann der Schieber aufgezogen.

Fig. 509.

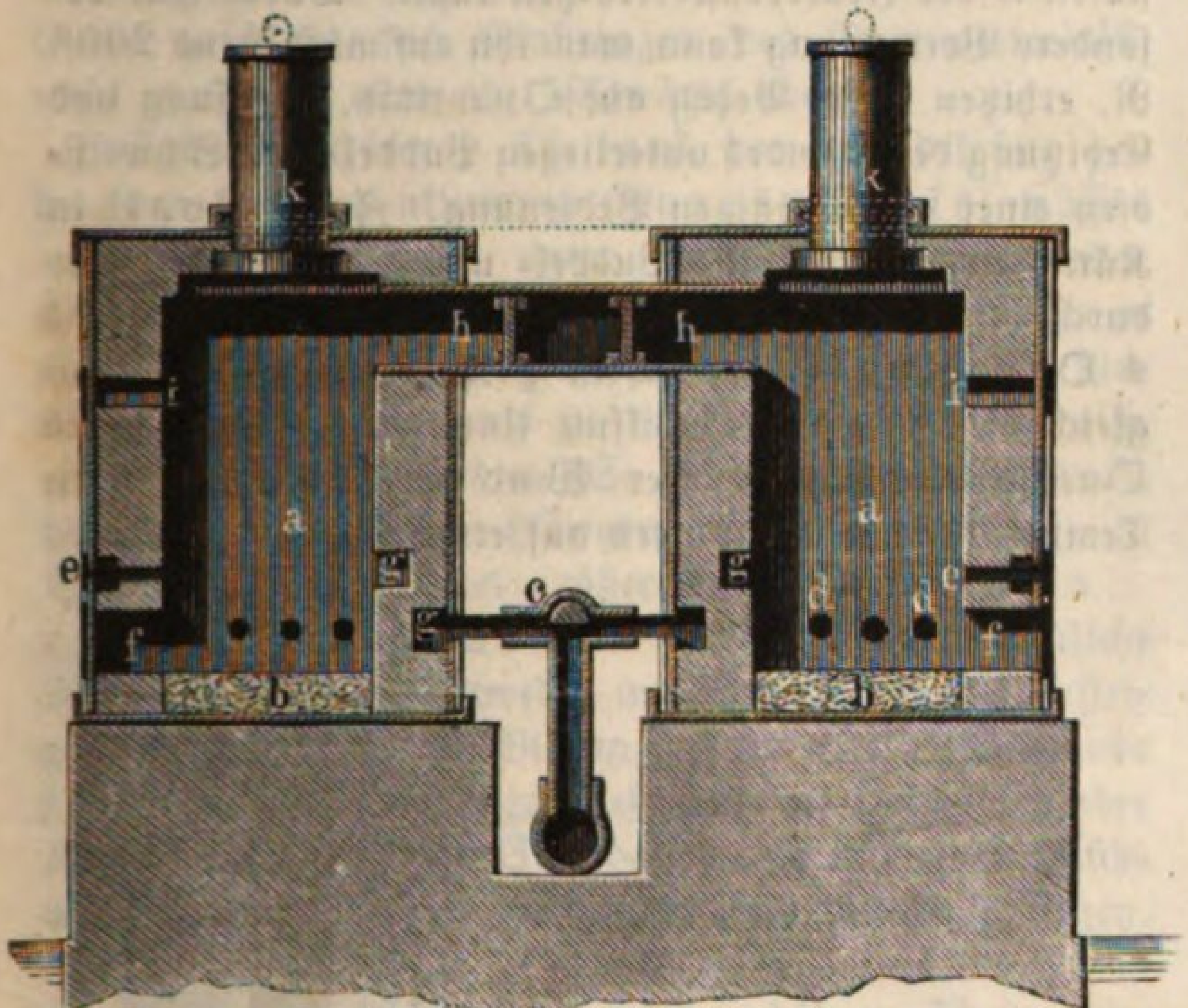
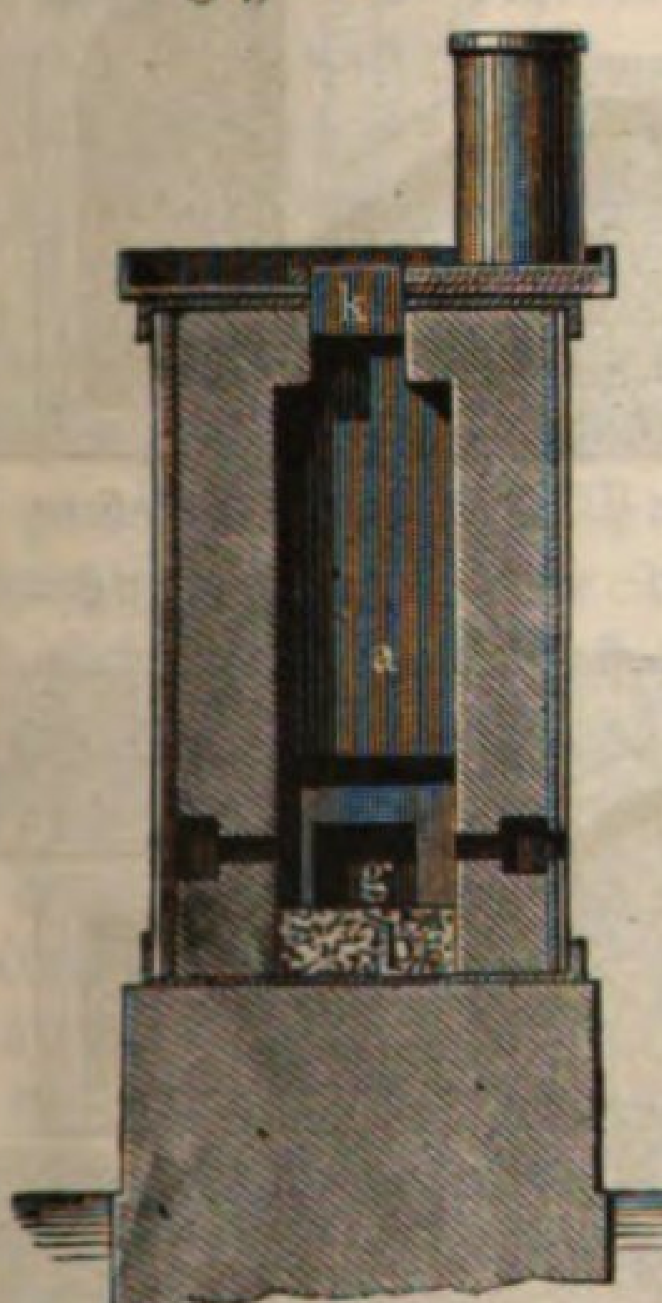


Fig. 510.



Zu Kessen in Tyrol hat der cylindrische Torfgasgenerator bei 26 Zoll Höhe 27 Zoll Durchmesser. Auf dem Gestellcylinder ruht ein umgestürzter Kegel von 2 Fuß 6 Zoll Höhe. Diesem ist wieder ein Cylinder aufgesetzt, durch welchen die Höhe des Generators auf 10 Fuß kommt. Der Raum, in welchem die vom Generator mittelst eines Rohres dem Ofen zugeleiteten Gase in diesen einmünden und vom Verbrennungswinde getroffen werden, hat 28 Zoll Länge und an seiner Verbindungslinie mit dem Arbeitsraume 32 Zoll Breite bei 6 Zoll Gewölbeabstand. 8 Zoll über der Sohle des Generators strömt durch 3 Düsen von 18 Linien Durchmesser Wind von 2 Linien Pressung ein; der Verbrennungswind, bis auf 280° R. erhitzt, entströmt 7 Düsen von elliptischem Querschnitt mit 11 und 18 Linien Durchmesser.

b) Gaspuddelöfen mit Gasgenerator vor der Feuerbrücke. Bei den Oefen dieser Einrichtung liegt der Gasgenerator, wie der Feuerungsraum bei einem gewöhnlichen Flammofen, vor der Feuerbrücke. Der Generator hat entweder einen tief gelegten Rost und die unter denselben gelangende Luft wird durch eine Esse oder ein Gebläse (Müller's Gasgenerator) geliefert. In letzterem Falle ist zuweilen gar kein Rost vorhanden (gewöhnliche Kärnthner Holzgaspuddelöfen). Die aus dem Generator entwickelten Gase treten über die Feuerbrücke und werden durch von oben durch Düsen eingeblasene heiße Gebläseluft verbrannt.

Die Kärnthner Holzgasgeneratoren (Fig. 511 und 512) haben folgende Construction: *a* Gasgeneratoren, 47 Centimeter breit, 90 Cent. lang und unter dem Gewölbe 100 Cent. hoch. *b* Schürloch. *c* mit zusammengefügten Bohlen bedeckter Canal, aus dem man die Asche von der Sohle des Generators nimmt. *d* gußeiserne Röhre zur Zuführung von Gebläseluft in den Generator. *e* Hauptwindröhre. *f* Feuerbrücke, 71,5 Cent. breit und 90 Cent. lang, über der Sohle 139 Cent. hoch. Die zur Verbrennung der über die Feuerbrücke strömenden Gase dienende Luft tritt durch

Fig. 511.

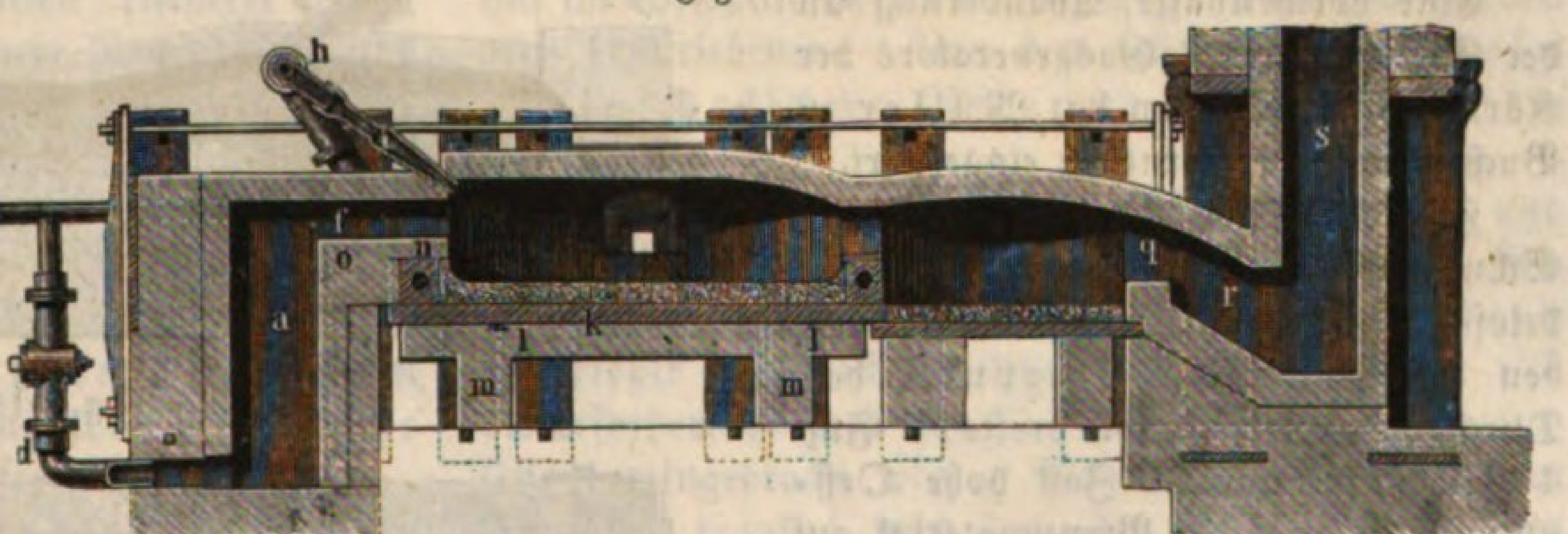
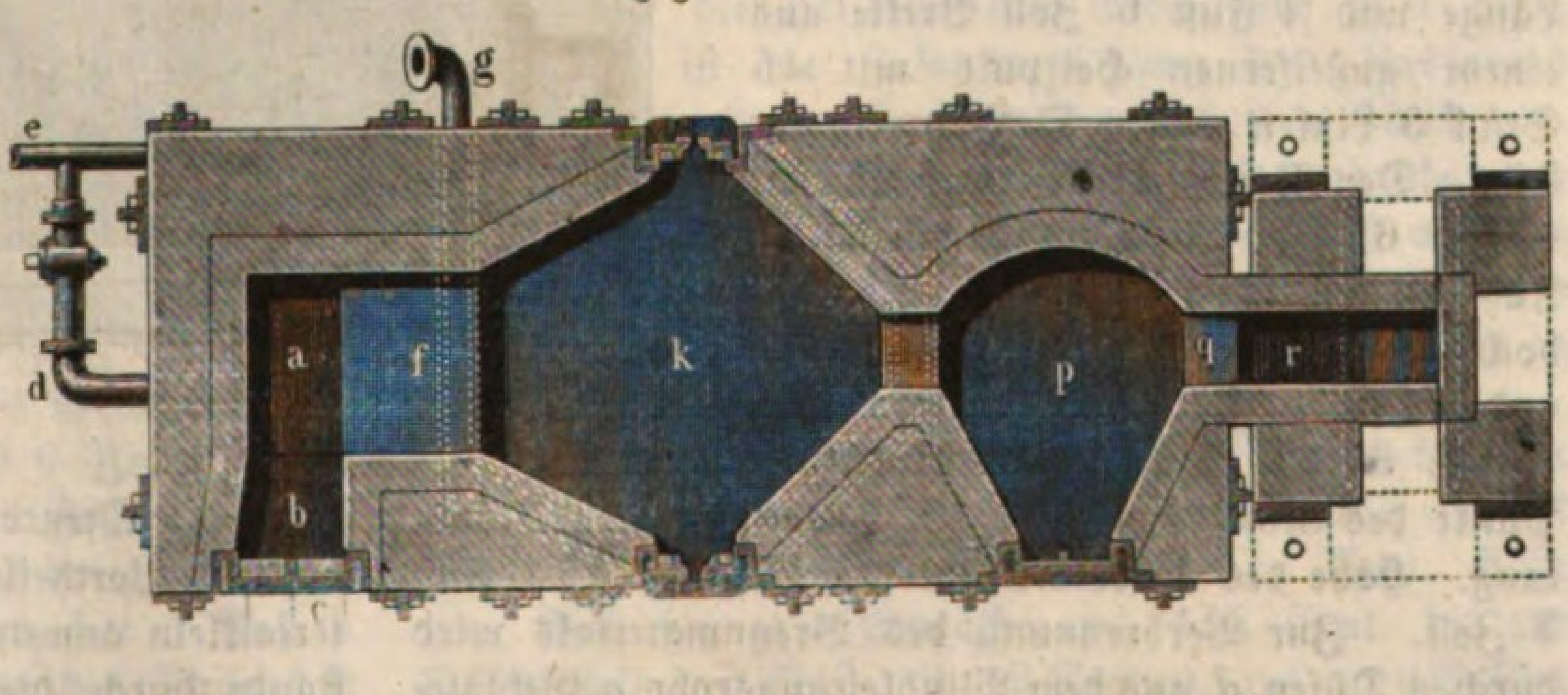


Fig. 512.



die mit einem Hahn *g* versehene Röhre *e* in das Heerdeisen *n*, circulirt in demselben, erwärmt sich darin bis auf 200° und gelangt mit 12 Millim.

Pressung durch die Röhre h in die Form i. Diese verläuft sich aus der cylindrischen Gestalt in eine aus 2 Platten gebildete oblonge Form, so daß die Luft aus einem 18 Cent. hohen und 86 Cent. breiten Schlitz unter einem Winkel zwischen die brennbaren Gase strömt. k gußeiserne, den Puddelheerd von 214 Cent. Länge und 190 Cent. Breite bildende Sohlplatte, welche auf gußeisernen Balken l ruht, welche von gemauerten Pfeilern m getragen werden. n Heerdeisen von 20 Cent. Höhe mit Luftcirculation zur Abkühlung und Erwärmung der Gebläseluft. Tiefe der Sohlplatte k unter der Feuerbrücke 31 Cent., Höhe des Gaszuführungscanals 21 Cent., Höhe des Heerdgewölbes über der Sohlplatte 61 Cent., Dicke des Heerdgewölbes 15 Cent. o Feuerbrücke 20 Cent. breit, 42 Cent. lang und 24 Cent. unter dem Gewölbe, zwischen Puddelheerd und Vorwärmofen p von 128 Cent. Länge und 168 Cent. Breite mit einer Sandsohle, unter welcher eine gußeiserne Sohlplatte befindlich, die auf Pfeilern von Mauerwerk aufliegt. Die Fuchsbrücke p am Fuchs r erhebt sich 15 Cent. über dem Sand und liegt 24 Cent. unter dem Gewölbe. s Esse, 42 Cent. im Quadrat.

Diese Oefen sind bis auf die Vorrichtung des Einschürens, wobei Luft mit in den Generator dringt (S. 336), sehr vollkommen.

Zu Zorge am Harz hat man derartige Oefen mit der Modification eingeführt, daß man den Oberwind zur Verbrennung der Gase noch durch die Flamme des Puddelofens in Vorwärmöfen höher erhitzt.

Eine vortheilhafte Abänderung an der Einrichtung des Gasgenerators der Kärnthner Puddelöfen hat Müller zu Buchscheiden in Kärnthen eingeführt.

Fig. 513 und 514 stellen einen Schweißofen dar, welcher eine den Puddelöfen gleiche Feuerungsvorrichtung, den Müller'schen Heizpult, hat. Durch die 1 Fuß 7 Zoll breite, 1 Fuß 4 Zoll lange und 10 Zoll hohe Oeffnung a gelangt das Brennmaterial auf den geneigten Rost b, welcher bei 5 Fuß Länge und 4 Fuß 6 Zoll Breite aus einem gußeisernen Heizpult mit 45 Stück 5 Linien weiten Oeffnungen besteht. Der Raum A über dem Rost ist 4 Fuß 6 Zoll lang, am Schürloch 4 Fuß 5 Zoll breit und 2 Fuß 5 Zoll hoch, an der Feuerbrücke c 5 Fuß breit und 3 Fuß 5 Zoll hoch. Letztere liegt 2 Fuß 3 Zoll hoch über dem tiefsten Punkt des Rostes und ist 10 Zoll breit und 5 Fuß lang. Höhe des Gewölbes über der Feuerbrücke 1 Fuß 3 Zoll. Zur Verbrennung des Brennmaterials wird durch 4 Düsen d aus dem Windleitungsrohr e Gebläseluft unter den Rost geblasen. Der Raum unter dem Roste ist vorn 1 Fuß 2 Zoll und hinten 4 Zoll hoch. Die auf demselben gebildete Asche zieht man durch die seitwärts gelegenen stets offen bleibenden $5\frac{1}{2}$ Zoll hohen Spalten f heraus. Die Gase werden mittelst der durch 7 Düsen von oben durch g zutretenden heißen Gebläseluft verbrannt. Die Düsen münden ziemlich in der Verticallinie der Feuerbrücken-Hinterwand durch das Gewölbe mit einem Stechen von 45° in den Ofen, so daß der Arbeitsheerd 24 Zoll vom Mittel des Kreuzungspunktes getroffen wird, welchen die Längenachse des Heerdes mit seiner Breite in der Mitte der Arbeitsthür bildet, gegen die Feuerbrücke zu gemessen. Die Pressung beträgt etwa 1,5 Linien und die Temperatur nur 80° R., wenn man sich den Wind durch Circuliren in Canälen h der Feuerbrücke erhitzen läßt. Durch eine besondere Vorrichtung kann man ihn auf mindestens 200° R. erhitzen. In Bezug auf Quantität, Pressung und Erhitzung des Windes unterliegen Puddel- und Schweißöfen einer gleichmäßigen Bedienung. Zu Prävali in Kärnthen erhalten alle Puddel- und Schweißöfen jeder durchschnittlich 200 bis 250 Cubikfuß Oberwind und 4 Oefen mit Müller'schem Heizpulte haben jeder zugleich 300 bis 400 Cubikfuß Unterwind mit 3 Linien Quecksilberpressung. Der Wind erhitzt sich durch die Temperatur des Heizpultes auf etwa 60°.

Fig. 513.

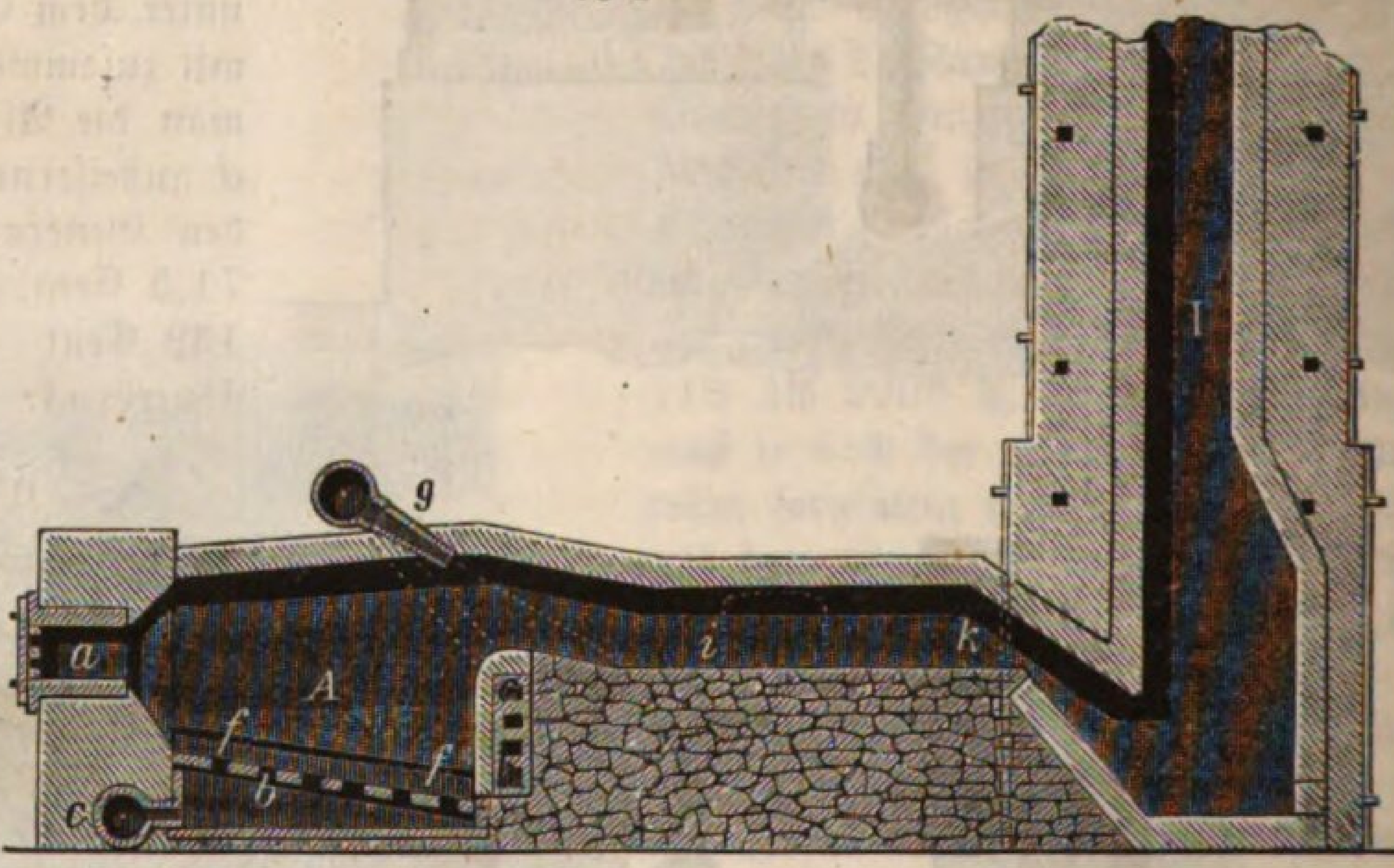
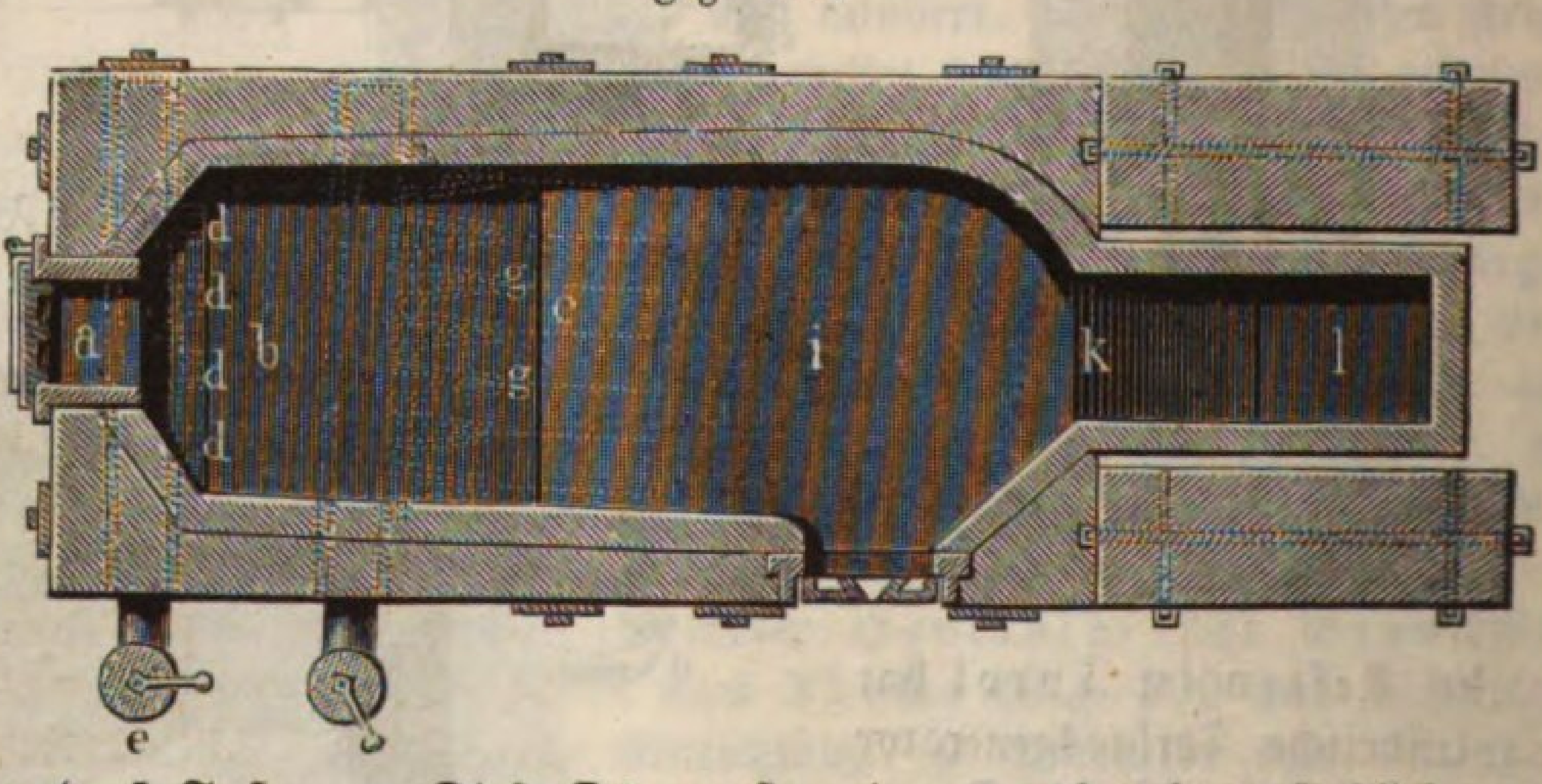


Fig. 514.



Diese Ofenconstruction gewährt hauptsächlich nachstehende Vortheile: Man kann aschenreiches Brennmaterialklein anwenden, weil sich der Rost ohne alle Anstände durch die Spalten f reinigen läßt und bei den gleichmäßig vertheilten Windöffnungen die Gasentwicklung gleichmäßig stattfindet. Der bei gewöhnlichen Rosten auf mindestens 5 Proc. anzuschlagende Brenn-

materialverlust, welcher durch das Durchfallen des Brennmaterials entsteht, findet hier nicht Statt.

Während gewöhnliche Roststäbe leicht abbrennen, nutzt sich der Heizpult wenig ab und das Aufgeben des Brennmaterials ist bequem.

Auch bei Schweißöfen (Fig. 513 und 514) wendet man in Kärnthen diese Construction häufig an und ist dabei zu einer namhaften Brennmaterialersparung gelangt.

Die zu dieser Abtheilung gehörigen sonstigen Gaspuddelöfen sind ähnlich construirt wie der Müller'sche, nur daß sie einen gewöhnlichen oder gar keinen Rost im Gasgenerator haben, in welchen Gebläsewind eintritt; ferner geschieht das Einbringen des Brennmaterials wohl ganz von oben oder seitwärts oben.

Schweißöfen. Die aus dem Puddelofen gebrachten Frischeisenklumpen (Luppen, Bals) müssen nach der Behandlung unter kräftigen Hämmern oder Quetschmaschinen zum Auspressen der eingeschlossenen Schlacke (Zängen) vor ihrer weiteren Bearbeitung unter Walzen oder Hämmern zu verschiedenen Malen weißglühend gemacht werden (S. 311) und dies geschieht bei kleineren Werken (Siegen, Harz, Thüringen) in Schweißfeuern, bei größeren in Schweißöfen.

Die Schweißfeuer sind den Frischfeuern ähnliche Apparate, werden entweder mit Steinkohlen bei ansteigendem Wind unter Bildung einer Steinkohlenhaube betrieben, oder das Heizen geschieht mit Holzkohlen oder Kohks in Heerden mit Steinhaube, die mit einer Glüh- und Vorwärmkammer verbunden sein können (Siegen, Harz).

Die Schweißöfen müssen höhere Temperatur geben als Puddelöfen und unterscheiden sich von letzteren hauptsächlich in folgenden Punkten: kleinerer Heerd, größerer Rost und Fuchs, geringere Gewölbhöhe und ein schlecht wärmeleitender, nach dem Fuchse zu geneigter Sandheerd, von welchem die Schlacken in den Fuchs fließen und von hier durch einen glühenderhaltenen Stich abgelassen werden können. Die Schweißöfen haben entweder eine directe oder eine Gasfeuerung und sind zuweilen mit einem Vorglühheerd zur besseren Ausnutzung der Wärme versehen; ihre Ueberhitze wird nicht selten zur Wasserdampferzeugung benutzt.

Bei einem Schweißofen mit directer Steinkohlenfeuerung bezeichnet *a* (Fig. 515 und 516) den Feuerungsraum von 3 Fuß Länge, 3 Fuß 6 Zoll Breite und über dem Roste *b* 2 Fuß 7 Zoll Höhe; *c* Schürloch 1 Fuß 4 Zoll breit und 10 Zoll hoch. Höhe des Rostes über der Hüttensohle 2 Fuß. Höhe der 9 Zoll breiten Feuerbrücke *d* über dem Roste 1 Fuß. Höhe des 9 Zoll dicken Gewölbes *e* über der Feuerbrücke 1 Fuß 8 Zoll, am Fuchse 10 Zoll, Länge des Heerdes *f* 5 Fuß $6^1/_2$ Zoll, Höhe des Gewölbes über dem gußeisernen Heerdbogen *g* 2 Fuß 6 Zoll. Dicke des Sandheerdes *f* an der Feuerbrücke 9 Zoll, am Fuchs 7 Zoll. Stärke der Mauern *h*, worauf der Heerdboden liegt, 9 Zoll. Die Arbeitsöffnung *i* hat 1 Fuß 9 Zoll Höhe und 2 Fuß Breite; Breite des Fuchses *k* 15 Zoll; Länge der unteren schrägen Fuchsfläche bis zur Esse 4 Fuß; Höhe der Fuchsmündung in die Esse über der Hüttensohle 2 Fuß 6 Zoll. Seitenlänge der quadratischen Esse *l* 15 Zoll unten und 1 Fuß 11 Zoll oben; Dicke des Essengemäuers unten $4^1/_2$ Zoll bei *m*, oben bei *n* $8^1/_2$ Zoll. Dicke der 2 Fuß 9 Zoll von einander entfernten Mauern *o* 8 Zoll. Der ganze Ofen ist mit 5 Fuß 3 Zoll hohen eisernen Platten *p* umgeben.

Fig. 515.

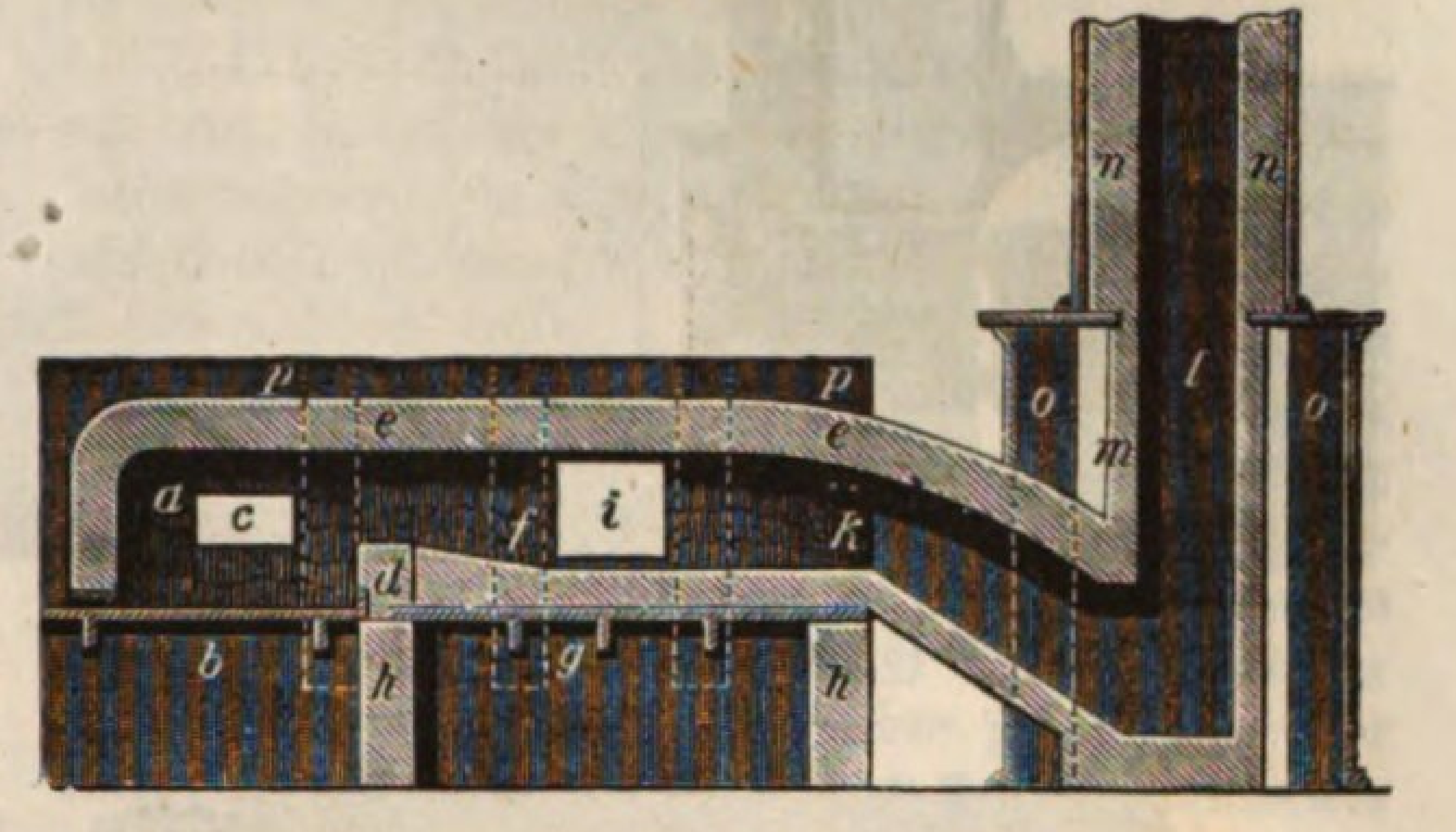
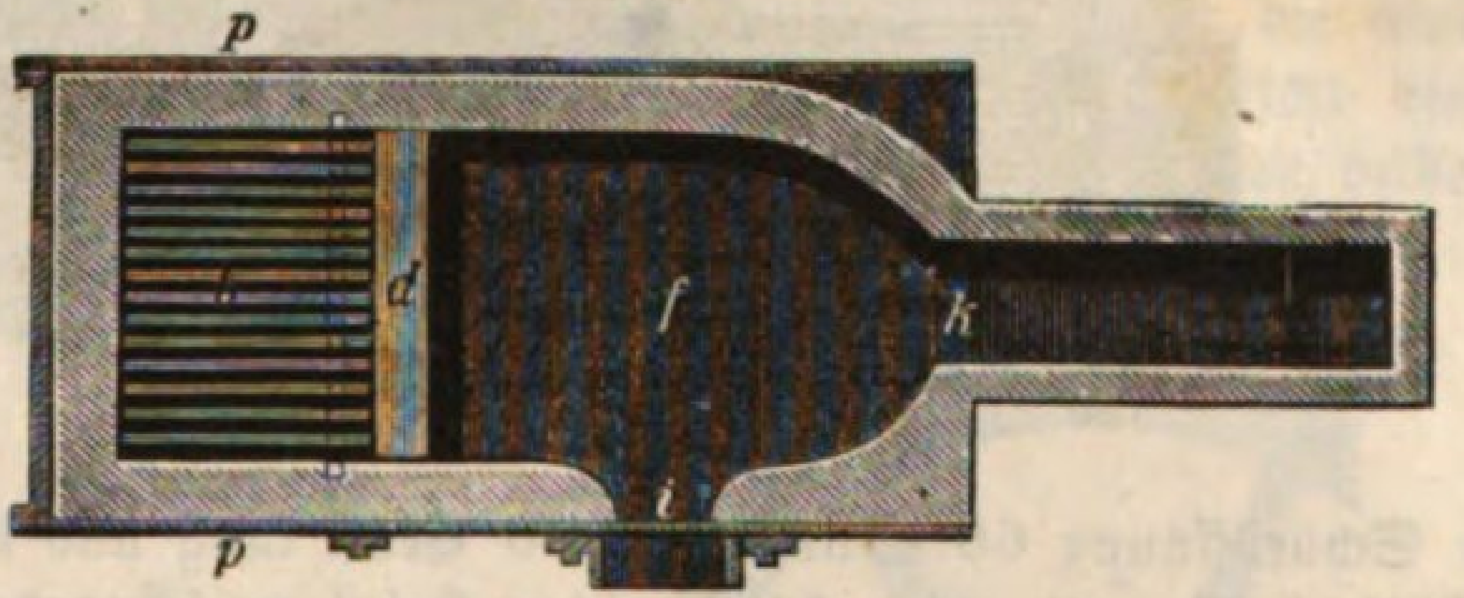


Fig. 516.



Die Gasschweißöfen werden mit verkohlten oder rohen Brennmaterialien betrieben und der Gasgenerator hat im Wesentlichen die Einrichtung der bei den Puddelöfen beschriebenen. Von den schwedischen Holz- und Torfgasschweißöfen war bereits (S. 303) die Rede.

Die Kärnthner Schweißöfen (Fig. 517 und 518) mit Holzgasfeuerung unterscheiden sich von den Kärnthner Puddelöfen (S. 342) dadurch, daß die Heerdsohle kleiner ist, der Generator einen Rost hat und die erforderliche Luft zur Speisung desselben durch eine Esse hereingebracht wird. Mittelst der Thür vor dem Aschenfall regulirt man den Zug. Da man bei den Puddelöfen in verschiedenen Perioden verschieden stark feuert und die Heizthür eine bedeutende Zeit offen bleibt, so ist die Zusammensetzung des Gasstroms in den verschiedenen Perioden der Arbeit verschieden.

Bei den Schweißöfen dagegen erhält man dadurch einen möglichst gleichförmigen Gasstrom, daß man in gleichen Zwischenräumen kleine Chargen Holz rasch einführt, damit möglichst wenig atmosphärische Luft in den Generator dringt.

In dem umstehenden Kärnthner Schweißofen mit Rost und Esse bezeichnet *a* den Gasgenerator von 40 Cent. Länge, 84 Cent. Weite und 174 Cent. Höhe vom Rost bis zum Gewölbe und 158 Cent. bis zur Feuerbrücke. *b* Rost mit 12 Stäben, auf zwei Balken ruhend. *c* Aschenfall mit einer Thür zum Reguliren der einströmenden Luft, welche durch den mit der atmosphärischen Luft circulirenden Canal *d* herbeigeführt wird;

Fig. 517.

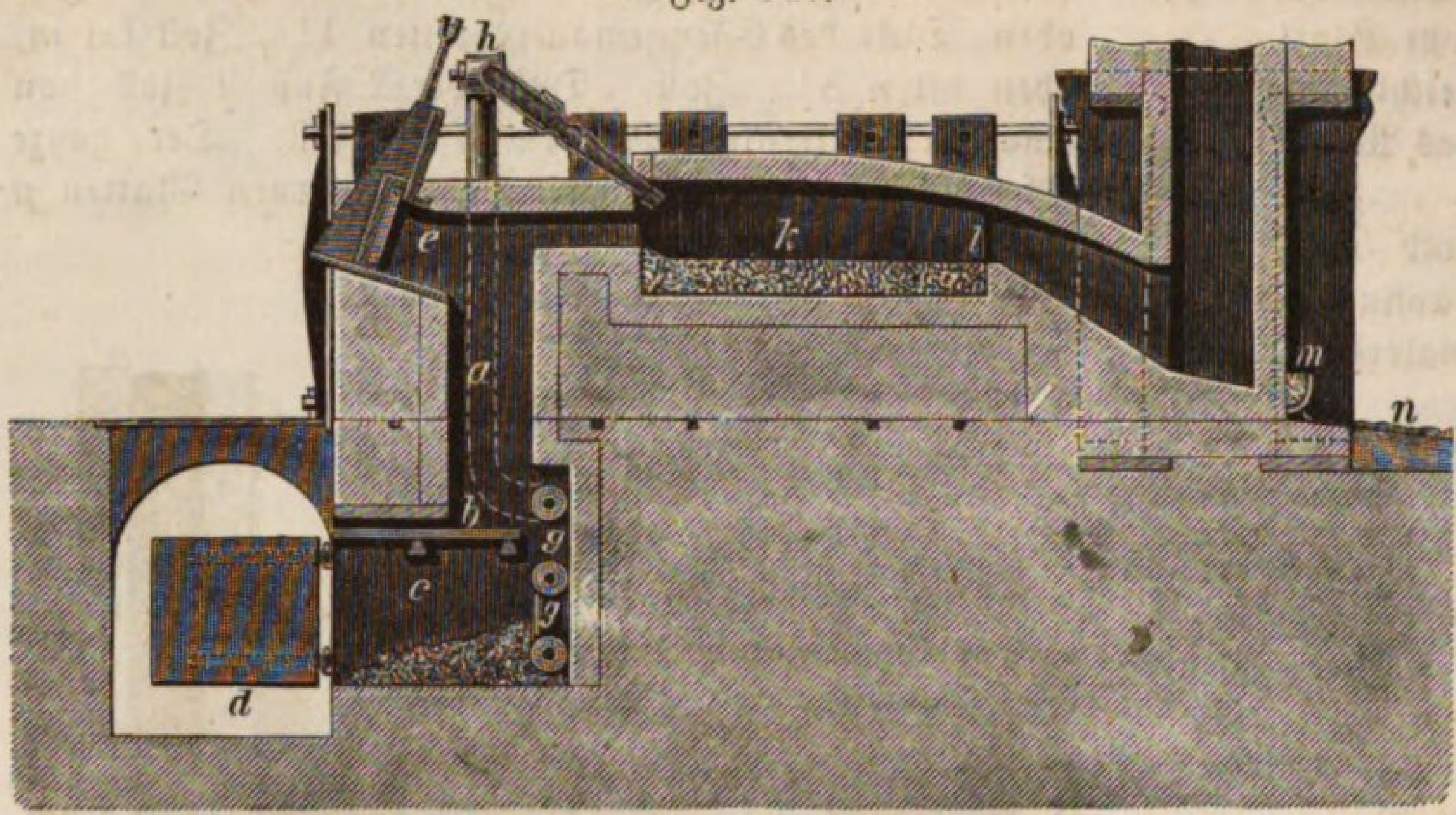
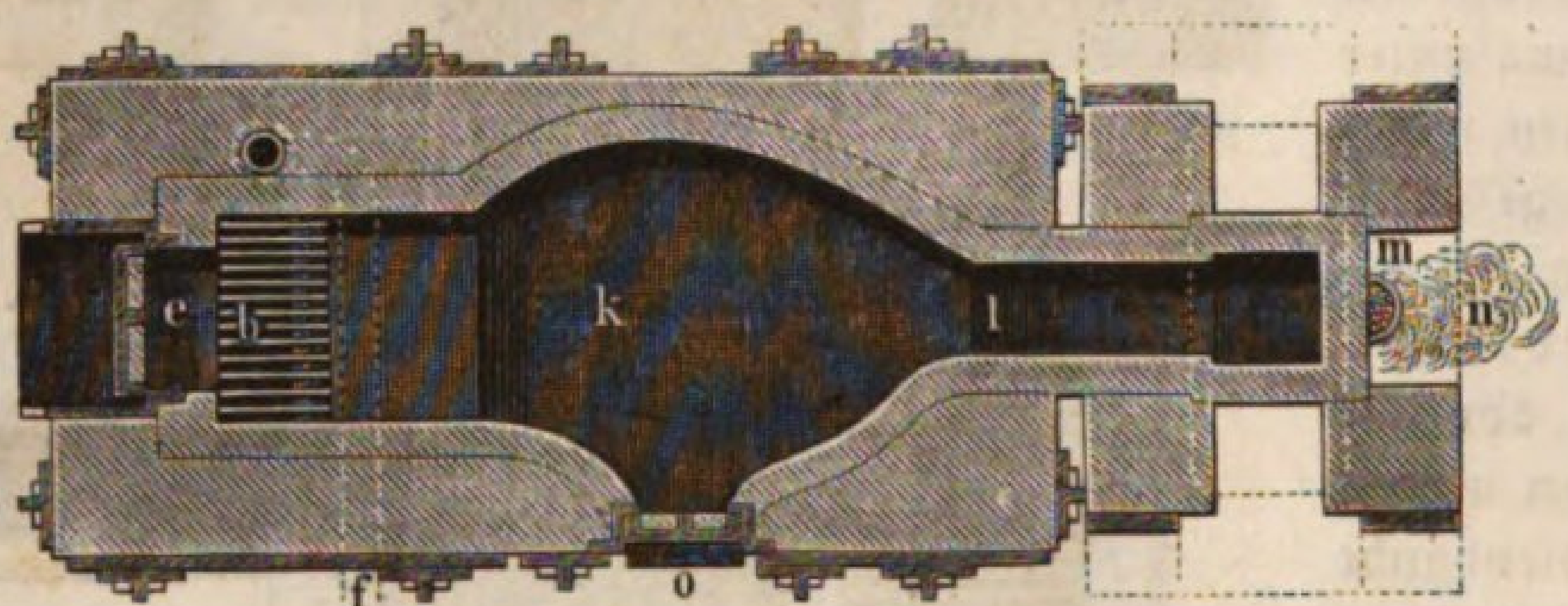


Fig. 518.



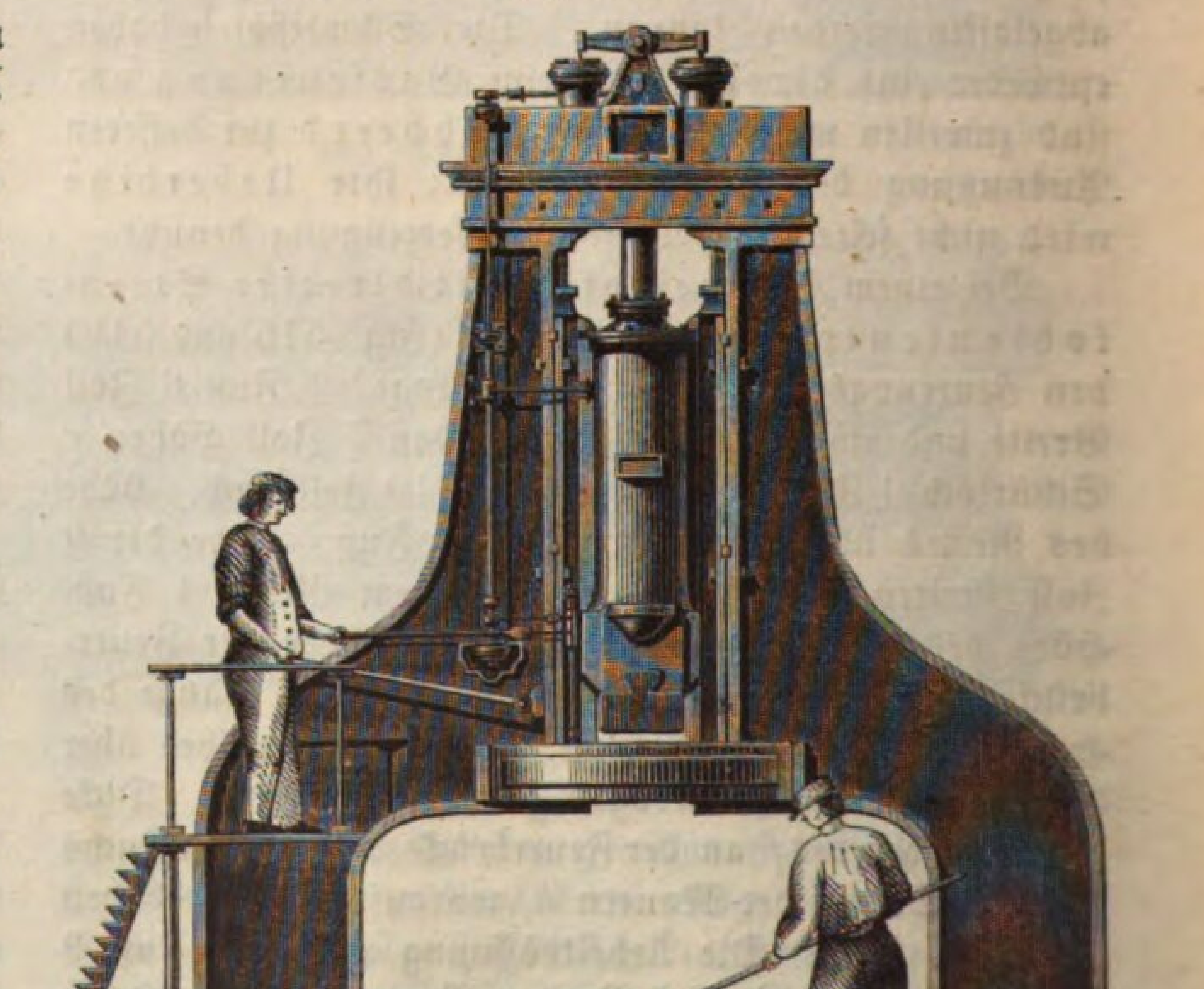
e Schüröffnung 66 Cent. breit, 60 Cent. lang und 40 Cent. hoch, mit einer durch einen Hebel zu öffnenden und schließenden Thür versehen. Das Gewicht der Thür, sowie ihre geneigte Lage tragen zu einem guten Verschluß bei. Die zum Verbrennen der Gase auf dem Herde erforderliche Luft kommt durch die Röhre *f* vom Gebläse, circulirt in der gebogenen Röhre *g*, welche durch Strahlung und Berührung der Cinder in dem Aschenfall, des Brennmaterials und der Mauer des Generators erhitzt wird, und tritt, durch einen Hahn bei *h* zu reguliren, in die Düse *i*, welche sich, wie beim Puddelofen, zu einem Schlitz erweitert. Der Canal zwischen Generator und Heerd ist 16 Cent. hoch, die Feuerbrücke 84 Cent. breit und 40 Cent. lang. Der 190 Cent. lange und 142 Cent. breite Heerd *k* besteht aus Quarzsand, der auf feuerfestem Mauerwerk ruht. Am Fuchs *l* ist der Heerd 24 Cent. hoch. Der 57 Cent. lange und 37 Cent. breite Fuchs mündet in die quadratische, 42 Cent. weite Esse. Die auf der geneigten Sohle des Fuchses aus dem Schweißofen abfließende Schlacke tritt durch einen Canal unten in der Esse aus, welcher durch in *m* befindliche glühende Kohlen stets heiß erhalten wird. *n* ausgeflossene Schlacke. *o* Arbeitsthür, 38 Cent. weit und 29 Cent. hoch, zum Heerd führend.

Die Kärnthner Schweißöfen mit Müller'schem Heizpult (Fig. 514 u. 515) sind bis auf die Dimensionen den Puddelöfen (S. 344) ähnlich eingerichtet.

Maschinen zum Zängen und Ausrecken des Eisens (S. 311). Es gehören hierher Hammer-, Quetsch-, Walzwerke und Scheeren.

1) Zum Zängen der Luppen (S. 311) dienen entweder Stirnhämmer (S. 285, Fig. 488), deren etwa 10 Fuß langer eiserner Stiel an 60 bis 80 Ctnr. und der eigentliche Hammer 7 bis 8 Ctnr. wiegt, 18 bis 24 Zoll gehoben wird und 75 bis 100 Schläge in der Minute giebt, oder Dampf- oder Stempelhämmer. Die erste Idee über einen Dampfhammer sprach schon 1784 James Watt aus; verwirklicht wurde diese erst 1838 durch Nasmyth, nach dessen Zeichnungen Bourdon den ersten brauchbaren Dampfhammer zu Creuzot ausführte. Derselbe war in der Weise construirt, daß das Gewicht des Hammers direct an dem unteren Ende der Kolbenstange eines Dampfcylinders befindlich war. Die durch eine Stopfbüchse am Boden des Cylinders gehende Kolbenstange trägt am oberen Ende einen Kolben. Leitet man unter denselben Dampf, so wird der Hammer bis zu einer beliebigen Höhe oder bis zu dem Augenblick gehoben, wo man den Dampfzufluß absperrt. In demselben Momente strömt der Dampf ins Freie und der Hammer fällt mit voller Schwere herab. Man kann die Bewegung verlangsamen oder ganz hemmen. Die Wirkung der Schläge verursacht aber häufig unangenehme Einwirkungen auf Kolben und Kolbenstange, oft sogar Brüche derselben. Diesen Uebelstand hat Condie in seinem Dampfhammer (Fig. 519) seit 1846 dadurch beseitigt, daß er den Dampfcylinder beweglich macht und den Schlag ausführen läßt, während Kolben und

Fig. 519.



Kolbenstange am Hammergerüst befestigt sind. Der Cylinder ist sehr stark construirt, vorzüglich am unteren Ende, welches mit einem Ansatz versehen ist, um die wirkende Hammerbahn aufzunehmen. Man kann diesen Theil demnach beim Schadhaftwerden auswechseln. Man giebt den Hämmern bis 130 Ctnr. Gewicht bei 7 bis 8 Fuß Fallhöhe. Für Puddelwerke sind Hämmer von 40 bis 50 Ctnr. Schwere häufig im Gebrauch und übertreffen die Wirkung der älteren Quetschmaschinen und Stirnhämmer. Die Condie'schen Hämmer brauchen mehr Dampf als die gewöhnlichen Stempelhämmer und lassen sich schwierig repariren, indem gewöhnlich der bewegliche Cylinder selbst bricht, so daß die Nasmyth'schen Hämmer immer noch häufiger angewandt werden. Von neueren Constructionen ist besonders die Daelen'sche zu erwähnen.

Die Dampfstempelhämmer haben vor den gewöhnlichen Helmhämmern den Vortheil, daß man damit fast mathematisch genaue Resultate erlangen kann, sie gestatten bei der Umgestaltung der Eisenmasse jeden Augenblick und innerhalb gewisser Grenzen die Höhe des Falles und des Hubes zu reguliren und dem zu schmiedenden Gegenstande die gewünschte Form zu geben, weil der Lauf des Hammers auf eine gewisse Entfernung vom Ambos beschränkt werden kann. Während bei den Hämmern mit Helm die Bewegung des Hammers im Bogen stattfindet und dadurch die Hubhöhe beschränkt wird, so werden die Dampfhämmer senkrecht gehoben, haben eine größere Hubhöhe und gestatten die Bearbeitung dickerer Metallstücke.

Wegen des bedeutenden Dampfverbrauchs der Dampfhämmer hat man versucht, einen Stempelhammer statt durch Dampf durch Hebedaumen an einer liegenden Stelle zu heben, welche Vorrichtung aber gegen die gewöhnlichen Helmhämmer keine Vorzüge hat. Schmerber hat die vorige Einrichtung dadurch verbessert, daß er mittelst Kautschukscheiben die Stöße der Hebedaumen gegen den Hammer schwächte, auch den Prellraitel aus abwechselnden Scheiben von Blech und Kautschuk bestehen ließ. Es nutzen sich aber die dabei angewandten Kautschukplatten bald ab und machen die Maschine in der Praxis weniger zweckmäßig.

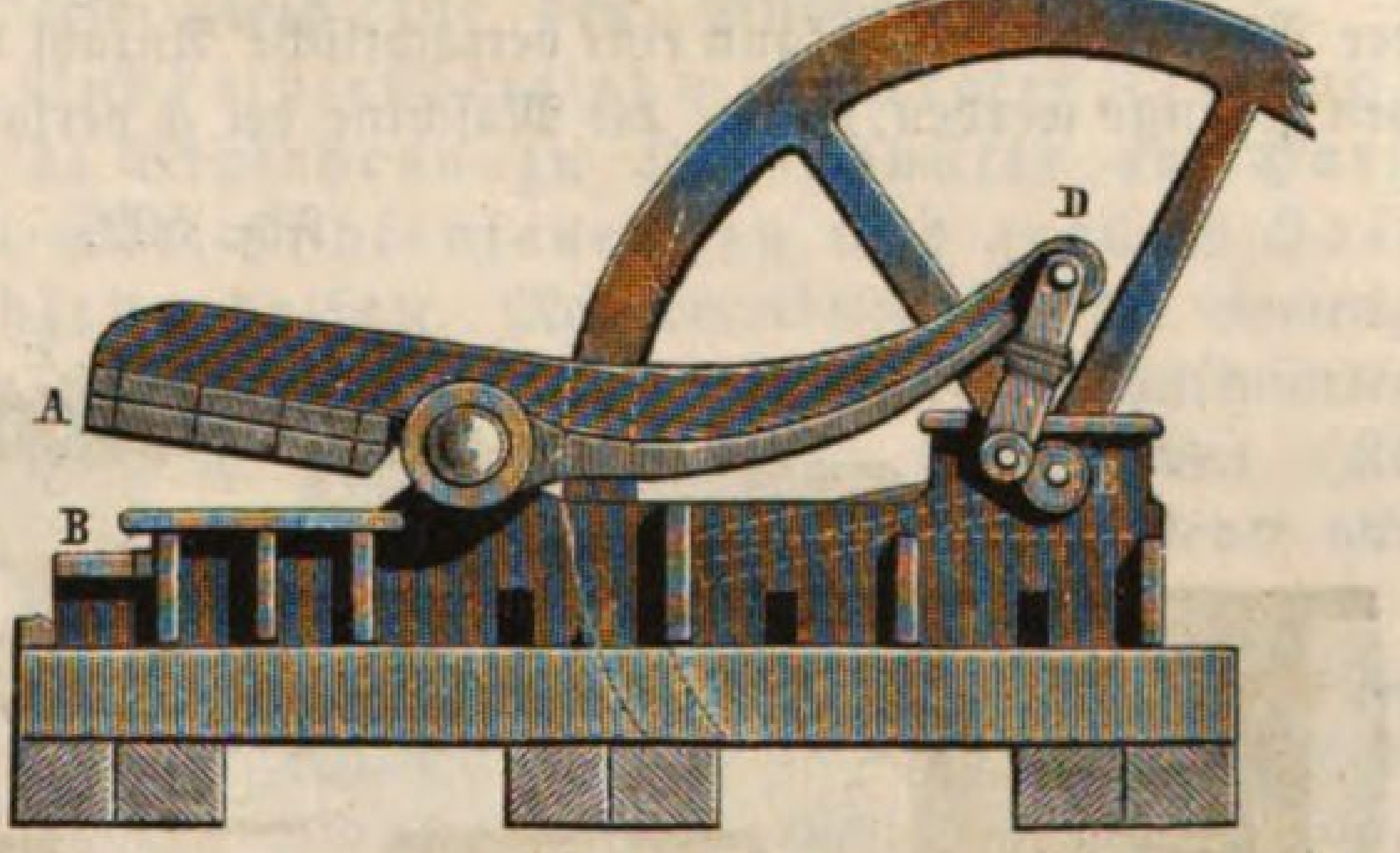
Später construirte Schmerber einen vereinigten Stempel- und Dampfhammer, bei welchem der Kolben durch eine kleine Dampfmaschine gehoben wird und beim Niederfallen desselben der Dampf oben auf den Kolben drückt und während der ganzen Fallzeit wirksam bleibt. Dadurch wird die Bewegung des Hammers beschleunigt und seine Wirksamkeit erhöht.

Der neuerdings von Guillemin und Minary construirte Hammer vereinigt die Vortheile des Schmerber'schen und des Dampfhammers. Mittelst einer Druckpumpe wird Oel unter einen Kolben geleitet, an dessen Stange der Hammer sich befindet. Dadurch wird der Kolben gehoben, das Oel fließt dann aus und der Hammer fällt durch seine Schwere auf den Ambos. Durch sinnreiche Einrichtungen kann man die Wirkung des Hammers nach Gefallen modificiren. Dem Dampfhammer scheinen zur Zeit die Haswell'schen hydraulischen Preßhämmer Concurrenz machen zu wollen, bei welchen nach dem Princip der hydraulischen Presse die Kraft continuirlich wirkt und sich leicht reguliren läßt, während die Schläge der Dampfhämmer nicht gleichmäßig wirken, sondern mehr auf die Oberfläche, als auf das Innere, in Folge dessen die Schlacke schwieriger aus der Mitte ausgepreßt wird. Bei den heftigen Schlägen wird die ganze Masse in Vibration versetzt, was wahrscheinlich auf den Molecularzustand des Eisens störend einwirkt.

2) Quetschmaschinen, Quetschen arbeiten gewöhnlich rascher als Hämmer, werden aber von den Dampfhämmern im Effecte übertroffen. Sie quetschen wie diese die Schlacken aus den Luppen und formen dieselben durch kräftiges und stufenweises Drücken zu regelmäßigen Stücken.

Ein einfacher Quetscher von älterer Construction, Alligator (Fig. 520), besteht aus zwei bei C scheerenartig verbundenen Schenkeln A und B mit gereiften Flächen. Ein Strom Wasser fließt fortwährend unter den unteren Schenkel, um denselben zu kühlen. Der obere bewegliche Schenkel wird durch Krummzapfenbewegung bei E gegen die auf die untere Fläche gebrachte Luppe gepreßt. Das Schwungrad D macht die Bewegung gleichförmiger. Diese Maschine quetscht die Schlacke unvollständiger aus als ein Stirnhammer, beide

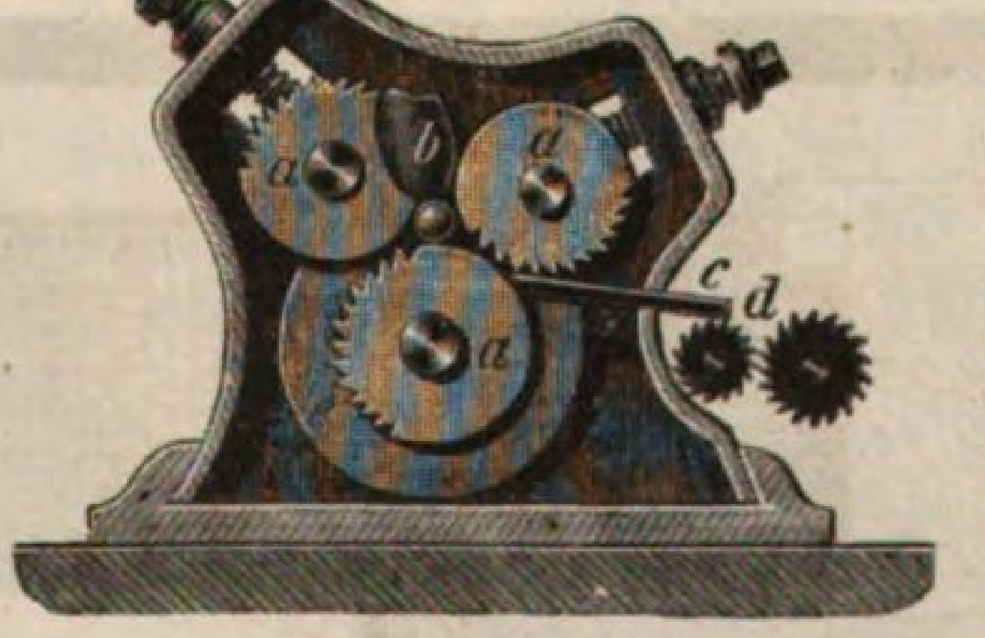
Fig. 520.



Maschinen sind aber durch die Dampfhämmer übertroffen.

Zweckmäßiger und in England, Belgien 2c. mit dem besten Erfolge angewandt ist die Brown'sche Zängemaschine. Sie soll ebenso gut wirken, wie ein Hammer, dagegen aber rascher und ohne Hülfe eines geschickten Schmiedes. Die Luppe passirt zwischen drei, im Dreieck horizontal liegenden excentrischen Walzen a durch, welche oberflächlich mit Zahnreihen versehen sind und bei 16 Zoll Länge nach gleicher Richtung laufen (Fig. 521). Die Luppe b wird in eine Vertiefung der obersten Walzen eingelegt, fällt in den Zwischenraum zwischen den drei Walzen, welcher sich immer mehr verengt, tritt dann auf die schiefe Ebene c und gelangt zu den Walzen d. Diese haben Längsfurchen und drehen sich mit verschiedener Geschwindigkeit

Fig. 521.



in gleicher Richtung. Durch an der untersten Walze angegossene Ränder oder Flantschen *e*, zwischen denen die oberen Walzen eingreifen, werden die beiden Enden der Luppe zusammengedrückt oder gestaucht, indem sie sich beim Durchgang durch die Walzen ausdehnen. In Belgien machen die Walzen 7 bis 8 Umgänge in der Minute und zängen eine 109 Pfd. schwere Luppe in 8 bis 10 Secunden, wobei dieselbe etwa 6 Pfund verliert und demnächst eine Rohschiene von etwa 90 Pfd. giebt.

Von etwas abweichender Construction sind die in neuerer Zeit unter dem Namen **Luppenmühlen** in Anwendung gekommenen Quetschmaschinen. Auf einer eisernen Welle *a* (Fig. 522 u. 523) ist eine Walze *b* befestigt, deren Oberfläche mit einem gerippten, aus aufgeschrobenen Theilen bestehenden Belag *c* versehen ist. Die innere excentrische Wand *d* besteht ebenfalls aus 4 gerippten Stücken, welche in den Gerüstböcken befestigt sind. Die Walze hat $5^1/_2$ Fuß Durchmesser, ist $2^1/_2$ Fuß breit und beide Gerüste sind etwa $2^3/_4$ Fuß von einander entfernt. Man verengt jedoch diese Entfernung in der ersten Hälfte der excentrischen Wand durch zwei platte eingelegte und sich verjüngende Gußstücke *e*, damit die bei *f* eingelegte, noch rauhe, unregelmäßig geformte Luppe zusammengehalten wird und sich nicht zu sehr ausbreitet. Da die Walze 25 Umgänge in der Minute macht, so kann eine beträchtliche Anzahl Luppen gezängt werden, welche die Maschine bei *g* verlassen.

Fig. 522.

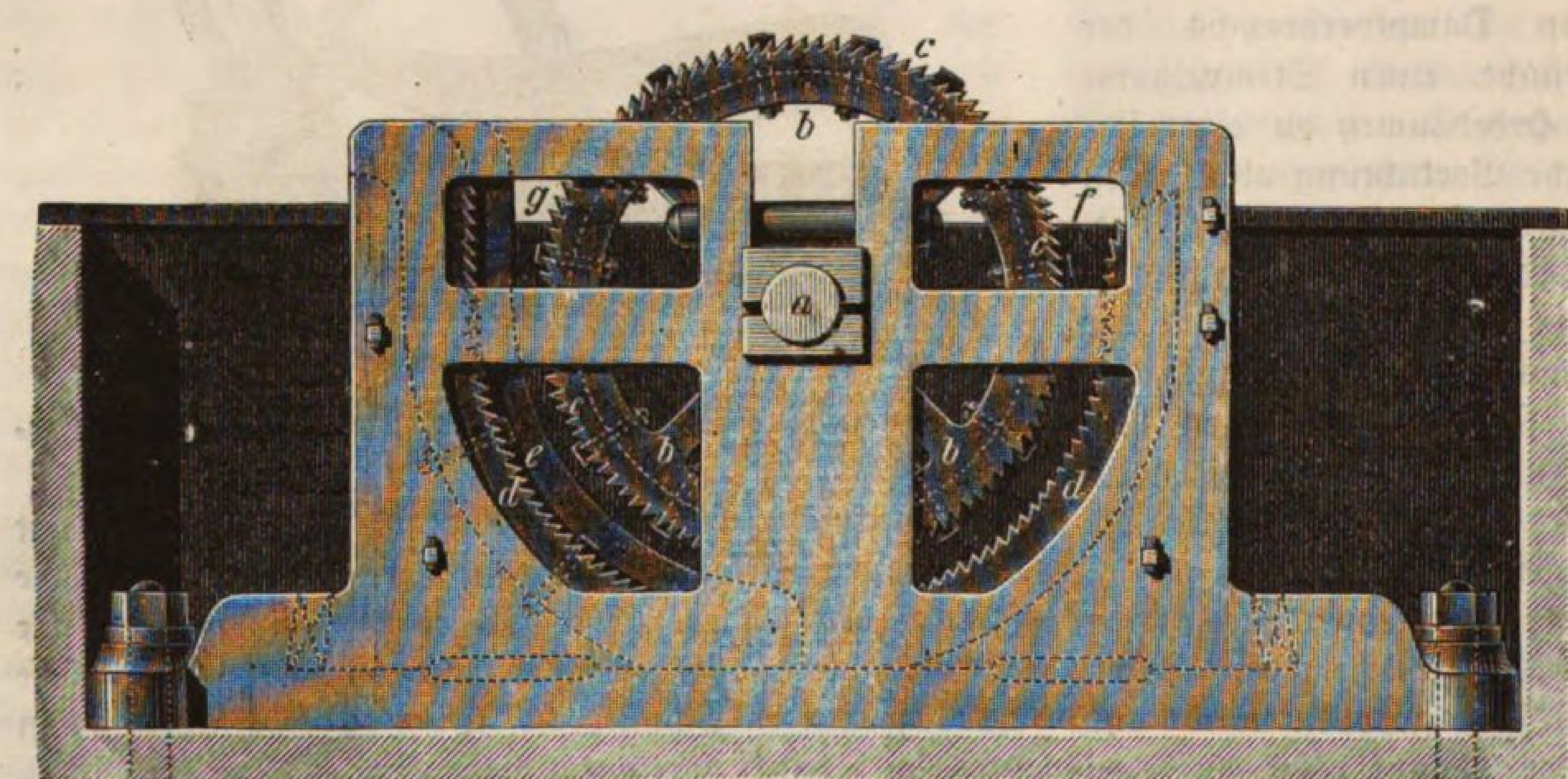
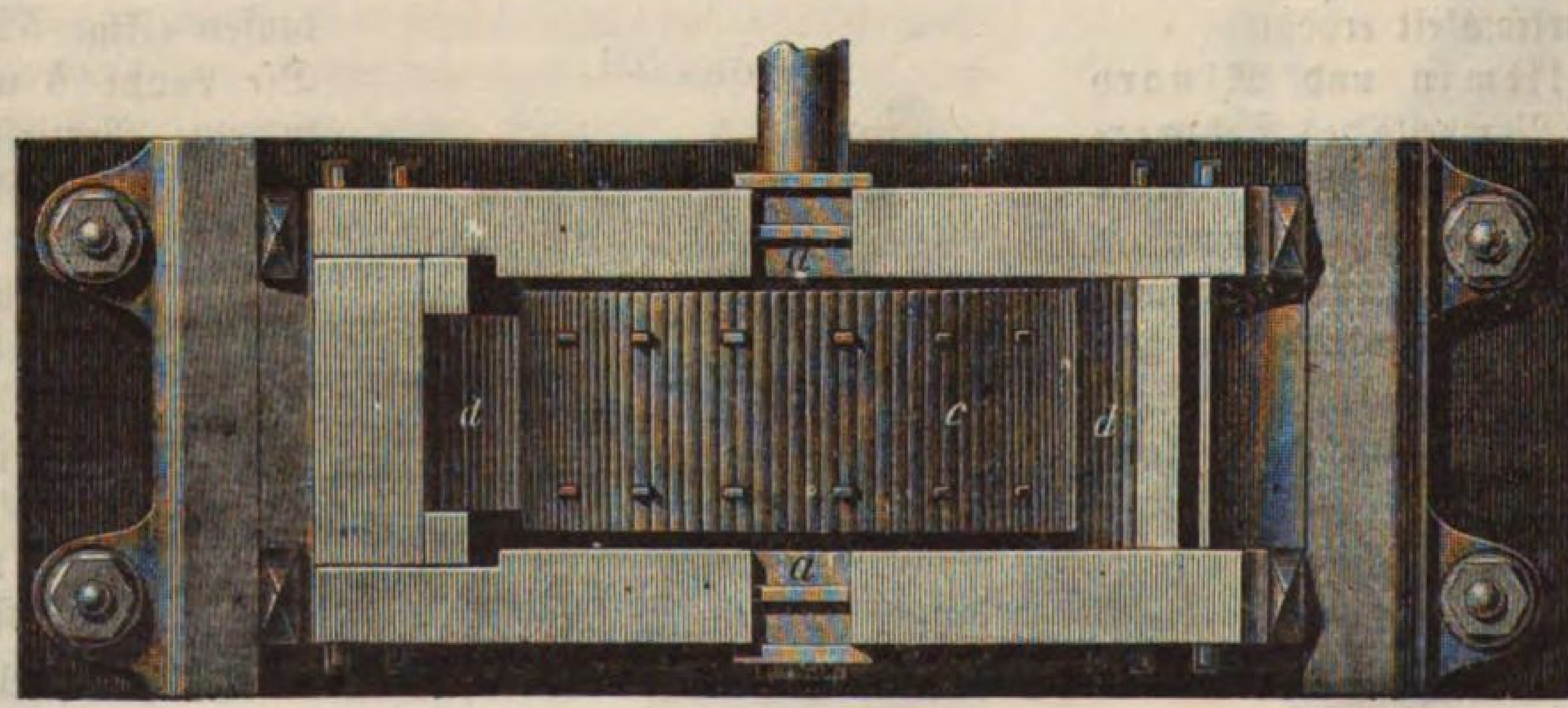


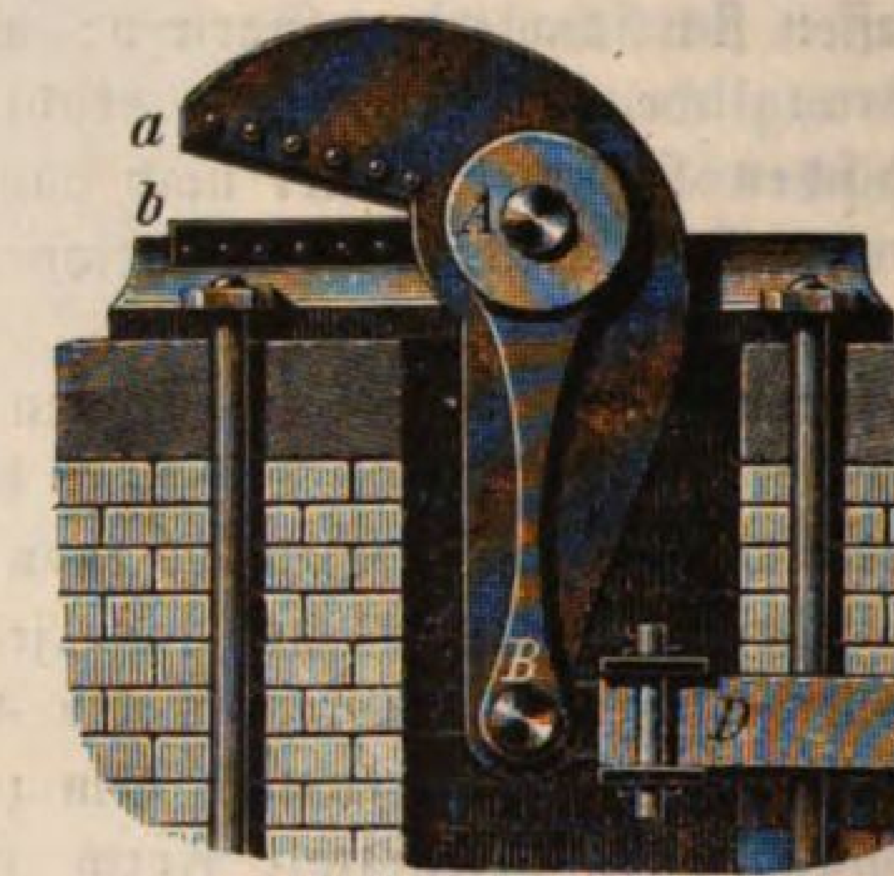
Fig. 523.



Anstatt horizontal, stellt man auch wohl die Walze vertical. Es lassen sich in diesen Maschinen nur Luppen von ziemlich gleicher Größe verarbeiten; zu große bleiben stecken und ruiniren die Maschine, zu kleine werden nicht gehörig gezängt oder gar nicht wieder herausgebracht.

3) **Scheeren**, welche dazu dienen, die Rohschienen behuf der Packetbildung zu zerschneiden, die rauhen Enden

Fig. 524.



der fertigen Stäbe, Schienen ꝛc. zu entfernen u. s. w. Eine solche Scheere hat gewöhnlich einen festen Schenkel *b* (Fig. 524) und einen oberen beweglichen *a* von Eisen mit eingesetzten Stahlschneiden. Durch Bewegung der Stange *D* wird *BA* hin und her geschoben.

4) **Walzwerke** sind gewöhnlich mit dem Puddelprocesse verbunden, damit die größere Eisenproduction entsprechend rasch verarbeitet werden kann. Nach ihrem Zweck unterscheidet man die Walzwerke in:

a) **Präparir-, Luppen- oder Zängewalzwerke** *A* (Fig. 525), unter denen die Luppen zwischen 4 bis 5 Fuß langen und 18 Zoll dicken Walzen mit ovalem oder spitzbogenförmigem Kaliber gezängt und allmälig gestreckt werden. Sollen sie zu Rohschienen verarbeitet werden, so passiren sie noch Schlichtwalzen.

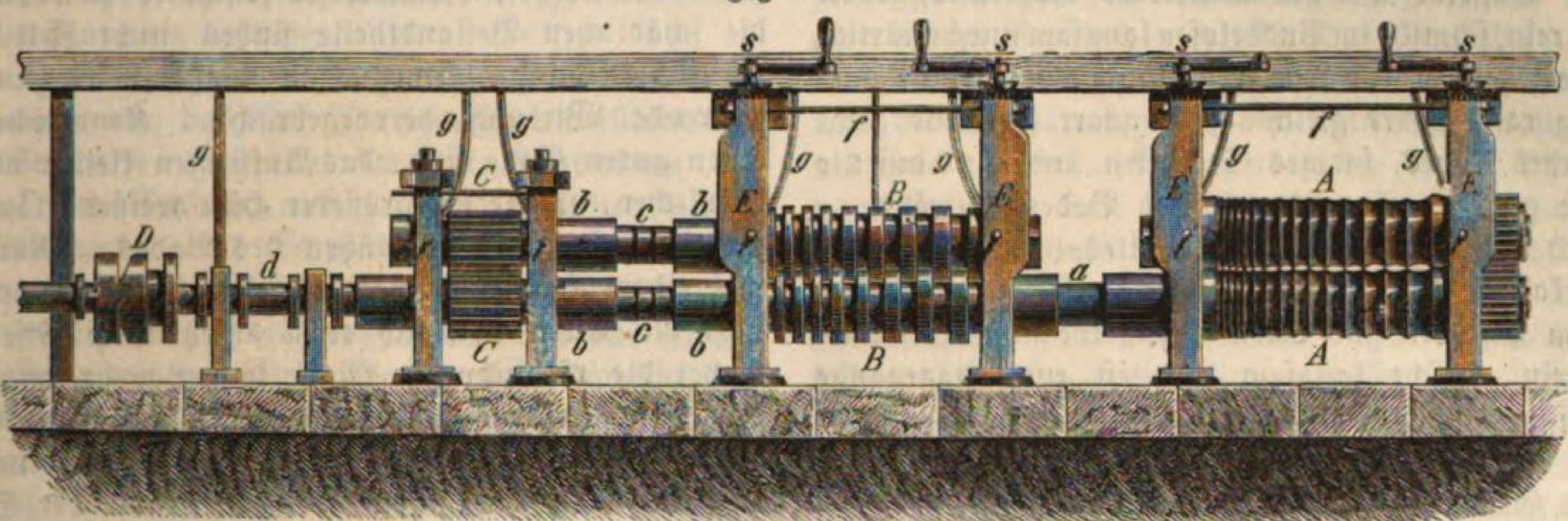
b) **Grob- oder Stabeisenwalzwerke** *B*, zur Darstellung von Stabeisen oder fertigen Schienen mit den verschiedensten Kalibern.

c) **Feineisenwalzwerke** zur Darstellung der feineren Eisensorten.

Die Walzen liegen paarweise in eisernen Gerüsten E, die unteren werden durch eine Welle D getrieben und verpflanzen ihre Bewegung auf die oberen durch Zahnräder c. Die Entfernung der Walzen wird durch die Schrauben s auf den Enden der Walzengerüste regulirt. Letztere sind durch starke eiserne Querbalken f mit einander verbunden. Durch kleine Röhren g läuft Wasser auf jedes Walzenpaar zur Kühlung und fließt von da in einen Canal, in welchen der beim Walzen abspringende Hammerschlag hineinfällt, der dann vom Wasser weggespült wird.

Die glühende mit der Zange gefaßte Luppe wird in das größte Kaliber geschoben, auf der anderen Seite gefaßt, über die Walzen zurückgegeben, ins folgende Kaliber gesteckt 2c. Schwere Walzstücke werden durch maschinelle Vorrichtungen (Colamineur oder Mitwalzer)

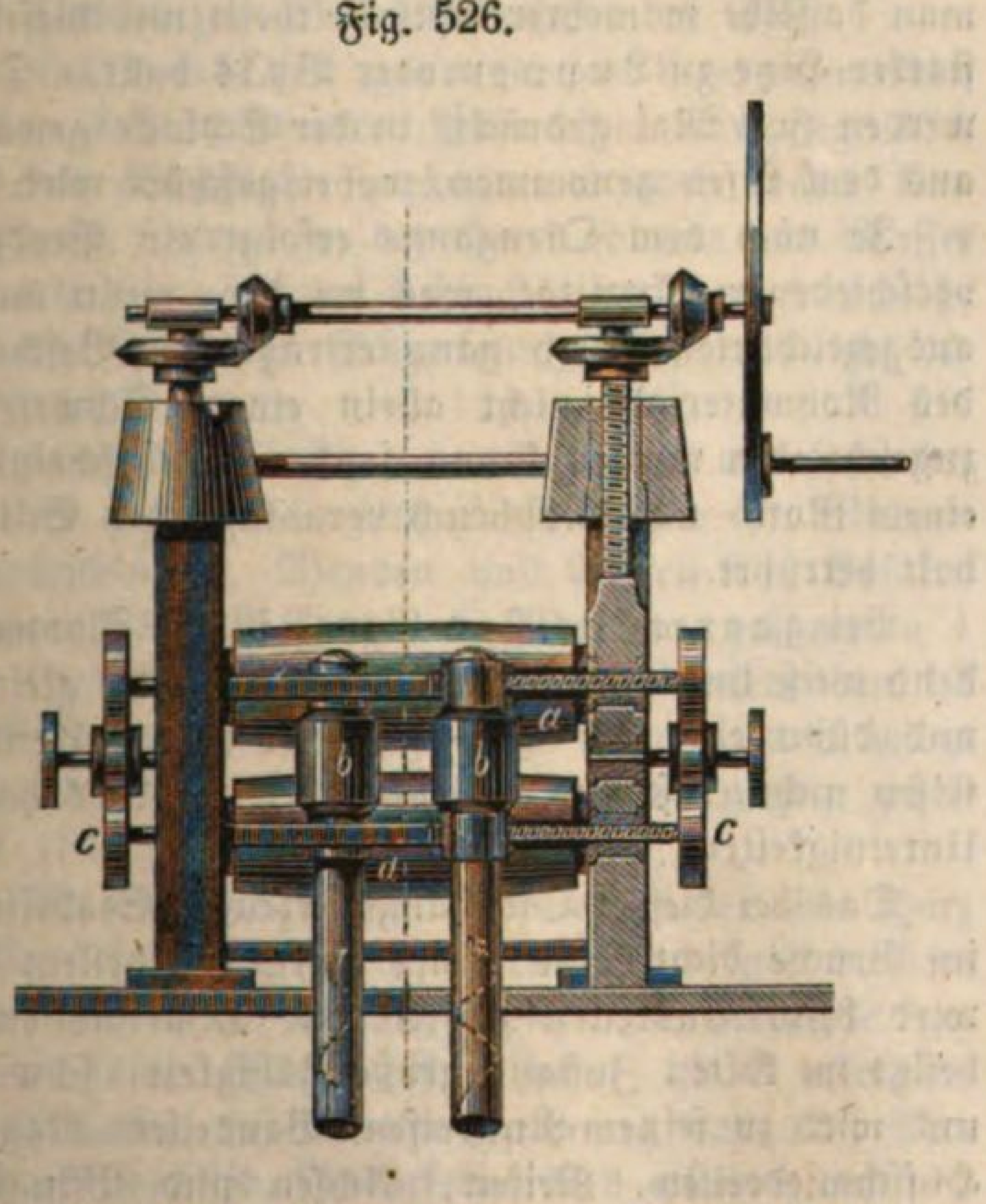
Fig. 525.



zurückgereicht oder in Walzwerken mit vor- und rückgängiger Bewegung behandelt. Am zweckmäßigsten sind die mechanischen Hebevorrichtungen, indem dabei die übrige Einrichtung des Walzwerkes dieselbe bleibt. Dasselbe wird entweder durch eine Dampfmaschine oder direct vom Walzenzapfen aus durch Getriebe, Zahnstangen und Rollen bewegt.

Bei den Schnellwalzwerken liegen mehrere Walzenpaare hinter einander, welche der Eisenstrang gleich nach einander passirt, und bei Universalwalzwerken (Fig. 526) befinden sich hinter horizontalen Walzen

Fig. 526.



a vertical gestellte b, welch erstere durch Räderwerk c und letztere durch einen unter der Hüttensohle liegenden Mechanismus gestellt werden. Ohne Anwendung verschiedener Kaliber kann man durch Stellung der verticalen Walzen Flach- und Quadrateisen von verschiedenen Dimensionen walzen.

Beispiele für den Puddelofenbetrieb. — A. Puddelofenbetrieb mit directer Feuerung. — 1) Verfahren zu Königshütte am Harze bei Steinkohlenfeuerung und grauem Holzkohlenroheisen. Man verarbeitet hier ein Gemenge von verschiedenen Harzer Holzkohlenroheisensorten, welche zum größten Theil grau oder halbirt (Königshütte, Rothehütte, Steinrennerhütte), seltener weiß sind (Gittelde).

Das Königshütter Roheisen, aus sehr strengflüssigen, kieseligen und theilweise schwerspäthigen Rotheisensteinen und wenig Brauneisensteinen mit bis zu 220° erhitzter Gebläseluft für Gießerei und Stabeisenfabrikation erblasen, enthält etwas Schwefel, viel Silicium und Erdmetalle, ist im Bruche feinkörnig bei mittelgrauer Farbe und starkem Glanze, schmilzt ziemlich rasch und dünnflüssig ein, mengt sich anfangs schwer mit Gaarschlacke, frischt dann aber sehr schnell, ballt zusammen, gaart langsam und giebt leicht ein roh- und rothbrüchiges Eisen, indem bei großer Neigung zur Rothschlackenbildung der Heerd stark angegriffen wird.

Das Steinrenner Eisen, aus schwerspathfreien ziemlich strengflüssigen Rotheisensteinen und wenig Brauneisensteinen nur behuf der Stabeisenfabrikation bei 80 bis 100° erwärmtem Winde erblasen, hält wenig Silicium, ist frei von Schwefel, hat bei gleichmäßig grobkörnigem Bruche eine mittelgraue Farbe und starken Glanz, schmilzt schwerer und dünnflüssiger als das Königshütter Eisen ein, frischt schwer, aber gleichmäßig, geht langsam zusammen, gaart rasch, wirkt auf die Schlacke gaarend ein und giebt ein gutes körniges Stabeisen. Das halbirte Eisen ist zum Rohgange geneigt.

Das Rothehütter Roheisen, aus leichtflüssiger Beschickung von Roth-, Braun- und Gelbeisensteinen

bei 90 bis 130° R. Windtemperatur dargestellt, sowohl zur Gießerei, als Frischerei geeignet, schmilzt leicht- und dünnflüssig ein, frischt und schweißt langsam, ohne sich wieder zu setzen, und giebt ein weiches gutes Stabeisen bei gaarender Wirkung auf die Schlacke.

Das Gittelsche Roheisen, aus leichtflüssigen Spath- und Brauneisensteinen bei kaltem oder wenig erhitztem Winde behuf der Stabeisenfabrikation erblasen, hat einen spanglich flasrigen Bruch und graulichweiße Farbe. Dasselbe ist bei mittlerem Kohlenstoffgehalt ziemlich rein, schmilzt im Puddelofen langsam und breiartig, bei hoher Temperatur sehr dünnflüssig ein, frischt mittelmäßig rasch, aber gleichmäßig, gaart gut und giebt ein weiches, zähes, fadiges Stabeisen, indem es auf die Schlacke gaarend einwirkt und den Boden aufträgt.

Auch wendet man meist noch altes, in früheren Zeiten bei kaltem Winde erblasenes Roheisen an, welches sich beim Puddeln gut artet. Dasselbe schmilzt dünnflüssig ein, frischt langsam und ist zum Gaargange geneigt.

Die von Obernkirchen im Schaumburgischen bezogenen, in Gruß- und Staubform angelieferten Steinkohlen sind in Sinterkohlen übergehende Backkohlen mit unbedeutendem Schwefelgehalt und einem mittelmäßigen Gehalt an schlackengebenden Bestandtheilen.

Soll der Proceß beginnen, so wärmt man den Ofen (Fig. 502 bis 504) bei schwachem Feuer langsam, aber vollständig ab, reinigt den Heerd von Asche, verstreicht sämmtliche Fugen, überzieht das Heerdeisen mit einer dünnen Lehmschicht, überbaut dasselbe mit nußgroßen Stücken recht gaarer Puddelschlacke und schmilzt den Heerd während 8 bis 10 Stunden aus leichtflüssigen Schlacken (Frisch-, Gezäh- oder Kühltrogschlacken) 3 bis 4 Zoll dick in dünnen Schichten vorsichtig so ein, daß eine mäßige Mulde entsteht. Geschieht das Einschmelzen nicht vorsichtig, so dringt demnächst das flüssige Roheisen leicht in den Heerd und veranlaßt neben Unbequemlichkeit Eisenverluste.

Nach dem Einschmelzen, wobei man 32 bis 40 Cubikfuß Steinkohlen verbraucht, läßt man den Ofen bis zur Rothglühhitze abkühlen, feuert ihn dann wieder an und setzt in den weißwarmen Ofen 4 Ctnr. Roheisen, je nach dem Roheisenvorrathe die einzelnen Sorten in variabeln Mengen, $1/2$ bis $1\,1/2$ Ctnr. von jeder Sorte, an der Hinterwand ein. Ist der Ofen schon im Gange gewesen, so rundet man nach jeder Charge die Ecken des Heerdes mit Glühspan aus, versieht den Ofen mit Gaar- oder Rohschlacken nach dem derzeitigen Ofengange und setzt das Eisen bei heißem schlackigen Gange in die Mitte des Heerdes. In diesem Falle richtet man nach etwa 5 Minuten das Roheisen auf, bringt die dicksten Stücke in die Nähe der Feuerbrücke und feuert scharf. Nach etwa 20 Minuten fängt das Eisen an zu schmelzen, worauf es vollends mit einem Haken in den Heerd gezogen und zerklopft wird, um es möglichst schnell unter die schon flüssige Arbeitsschlacke zu bringen. Dann sticht man mit dem Spette auf, reinigt den Boden von anhaftendem Roheisen und bringt dasselbe durch Rühren ganz zum Fluß.

Die Schlacke übt auf das bei hoher Temperatur eingeschmolzene dünnflüssige Roheisen wenig Einfluß aus, man bringt jetzt aber beide dadurch in Berührung, daß die Temperatur durch theilweises Schließen der Essenklappe, durch Abkühlen des Metallbades mit Wasser, Reinigen des Rostes ꝛc. herabgestimmt wird, wo dann, wenn die Masse im Ofen breiig geworden ist, sich Roheisen und Schlacke mengen und auf einander einwirken. Treibt man die Kühlung des Ofens zu weit, so setzt sich theils Roheisen an, theils frischt es zu rapide und die schädlichen Bestandtheile finden nicht Zeit genug zur Abscheidung. Durch das Wasser wird auch eine gaarende Wirkung hervorgebracht. Kennzeichen für einen guten Gang sind: das Aufsteigen kleiner anfangs bläulicher, später bei größerer Hitze weißer Flämmchen und das allmälige Aufblähen des Bades. Man rührt mit einem Haken fortwährend (das Puddeln) und reinigt die Ecken von sich etwa ansetzendem Eisen gut, wobei die röthlichweiße Masse immer mehr steigt, sich durcheinanderschiebt und in derselben sich kleine dunkelrothe Punkte zeigen, die immer größer werden und endlich mit weißen Spitzen zur Hälfte aus der Schlacke ragen. Man rührt um so sorgsamer, je größer diese Frischeisenkörnchen werden, und fängt an, wenn sie beim sechsten bis achten Haken an einander schweißen und zu Boden gehen, mit dem Spette aufzustechen und das Bad zur Erlangung eines möglichst gleichmäßigen Products durchzuschlagen.

Gleichzeitig wird sorgfältig geschürt. Je mehr das Frischeisen zusammengeht, um so mehr senkt sich die Schlacke mit röthlicher Farbe. Ersteres zertheilt und wendet man mit dem Spette so, daß die rohen, dunklen Stellen immer der Flamme ausgesetzt werden.

Nach etwa zweimaligem Wenden zeigt die blendend weiße Farbe die Gaare des Frischeisens an, worauf man dasselbe in mehrere Stücke theilt und dieselben bei starker Hitze zu Luppen oder Bals ballt. Dieselben werden zwei Mal gedrückt, in der Schlacke gewälzt und aus dem Ofen genommen, wobei geschürt wird.

Je nach dem Ofengange erfolgt ein Product von verschiedener Qualität, was bei der, wenn auch nicht ausgezeichneten, doch ganz erträglichen Beschaffenheit des Rohmaterials nicht allein einem Schwefelgehalte zugeschrieben werden kann, sondern wahrscheinlich von einem Roth- und Rohbruch veranlassenden Siliciumgehalt herrührt.

Bei gaarem heißen Gange ist die Flamme blendend weiß und rein, das Roheisen schmilzt gleichmäßig und dünn ein, die Hitze gestattet dem halbentkohlten Eisen nicht, rasch zusammenzugehen, und es haben die Unreinigkeiten Zeit, sich abzuscheiden.

Das bei diesem Ofengange erzeugte Stabeisen zeigt im Bruche dichtes bis feines Korn mit hellem Glanze, wird beim Ausrecken zu feineren Dimensionen fadig, besitzt im kalten Zustand große Zähigkeit, schweißt gut und wird zu feinem Rundeisen, Bandeisen, Nagel- und Hufschmiedeeisen, Reifen, Achsen und Pflugblättern verwandt.

Bei heißer dumpfer Flamme oder bei halbirtem Ofengange schmilzt das Eisen dünnflüssig ein, die Schlacke bleibt jedoch roher, oxydarm und die Beimen-

gungen scheiden sich weniger gut ab, indem das entkohlte Eisen rasch schweißt.

Nur auf Kosten eines Eisenabbrandes lassen sich die Beimengungen durch langes Gaaren entfernen, das Product ist von mittlerer Güte, im Bruche zeigt sich feineres und mittleres Korn gemengt mit dunklen Fäden. Dieses Eisen ist in der Kälte sehr haltbar, bricht aber in der Rothglühhitze kurz ab, erhält leicht Längsrisse und wird zu Reifen, Ankern, starkem Rundeisen und allen solchen Gegenständen gebraucht, welche keiner weiteren Verfeinerung bedürfen.

Roher und kalter Gang tritt bei matter, dumpfer Flamme ein, das Roheisen schmilzt unvollkommen, kleine Stückchen entziehen sich der Einwirkung der Flamme und Schlacke und zeigen sich später wieder beim Gaarmachen und Schmieden.

Die Unreinigkeiten scheiden sich nur unvollständig ab, indem sich bei der niederen Temperatur das Frischeisen zusammenballt. Beim Gaarmachen schweißt das Eisen nicht ordentlich durch, beim Zängen kühlt sich die dünnflüssige, zu rohe Schlacke rasch ab und bleibt im Puddeleisen. Man erhält bei hohem Ausbringen ein kohlenstoffarmes, aber schwefel- und siliciumreiches, schlechtes Product mit grobem starkglänzenden Korn oder mit grobem Korn und schwarzen Fäden. Im ersteren Falle ist das Eisen kaltbrüchig und zu Längsrissen geneigt, im letzteren wird es rothbrüchig, giebt Kantenrisse (Hackeln) und fällt in der Rothglühhitze bei starken Stäben oft auseinander. Man wendet es nur zu Roststäben, Hemmschuhen rc. an. Unreines Roheisen läßt sich danach nur bei heißem Ofengange und mit geeignetem Schlackenzusatz verarbeiten.

Die Erzeugung einer guten Flamme hängt wesentlich von der Construction des Ofens mit ab, namentlich ist dabei von Einfluß das Verhältniß der Feuerung und des Fuchses zur Weite und Höhe der Esse.

Die aus dem Ofen genommenen Luppen werden unter einem 8 Ctnr. schweren Aufwerfhammer (Fig. 489 u. 490) mit Kreuzbahn gezängt und noch warm dem Schweißfeuer übergeben, der Heerd sodann mit Wasser gekühlt, mit den nöthigen Schlacken versehen, das Roheisen zu der folgenden Schmelzung eingesetzt und der Rost geputzt.

Es dauert das Einsetzen der Roheisens und Zurechtmachen des Heerdes 4, das Einschmelzen 32, Rühren 33, Durchschlagen, Wenden und Ballen 22, Drücken der Luppen 10 und Zängen 7 Minuten, zusammen 1 Stunde 48 Minuten. Man macht in 24 Stunden 12 bis 13 Chargen, jede hat 6 bis 8 Luppen und wiegt 330 bis 350 Pfd. Auf 100 Pfd. Luppeneisen gehen 100 bis 105 Pfd. Steinkohlen.

Zu Mandelholz bei Rothehütte im Harz findet Puddelofenbetrieb in einem Ofen mit directer Feuerung und in mit Torf, Fichtenzapfen, Reisig rc. gespeisten Gasöfen Statt. Im Jahre 1857 erfolgten beim Puddelofen mit directer Feuerung von 100 Pfd. Roheisen 84,51 Pfd. Puddeleisen und wurden auf 100 Pfd. Puddeleisen 2,75 Cubikfuß Steinkohlen verbraucht. Der Puddelofen mit Zuggasgenerator gab 90,13 Proc. Puddeleisen mit einem Aufwand von 3,04 Maß à 10 Cubikfuß Brennmaterial; der Ofen mit Gebläsegasgenerator 89,86 Proc. Puddeleisen mit 2,96 Maß Brennmaterial pro 100 Pfd. Product.

Das Schweißen des Puddeleisens geschah früher in Heerden mit Steinkohlenhaube nach Siegener Manier, jetzt theilweise in einem Feuer mit Steinhaube, in Verbindung mit einer Glüh- und Vorwärmkammer, mittelst Kohks und Steinkohlen. Bei dieser Einrichtung hat man wegen Benutzung der beim Puddelbetriebe fallenden Cinder eine Kohlenersparung, sowie dadurch eine höhere Production erzielt, daß die kleinen Kolben in der Glühkammer zur Hitze gebracht werden können und die Vorwärmkammer das Anwärmen kalter Luppenstücke gestattet. Dagegen ist die Arbeit schwieriger geworden und man braucht mehr Steinmaterial. Die kleinen Cinder werden leicht durch den Windstrom in wirbelnde Bewegung versetzt, legen sich auf das schweißwarme Eisen, verschlacken oder cementiren dasselbe und wirken nachtheilig auf dessen Qualität.

Das Verfahren beim Schweißen ist folgendes:

Man räumt das Feuer ab, füllt den Heerd mit Kohks, legt das Luppenstück ein, bedeckt dasselbe mit Kohks und diese mit einer Steinkohlenhaube dicht und fest, so daß nur an der Formseite eine kleine Oeffnung zur Ableitung der sich entwickelnden Gase bleibt. Nachdem durch schwachen Wind die Kohlen in Rothgluth gerathen sind, das Luppenstück rothwarm geworden ist und die innere Seite des Feuers durch Verkohlung der Steinkohlen Halt bekommen hat, wendet man das Luppenstück um, befreit dasselbe von anhaftenden Kohks und verstärkt den Wind. Das Luppenstück hat bis jetzt die höchste Stellung, so daß der Wind $2^1/_2$ bis 3 Zoll unter demselben durchfährt, an der Gicht abprallt, die Luppe umspielt und an der Formseite entweicht. Schon beim ersten Wenden nach kurzer Hitze wird die Luppe etwas niedergedrückt, der Wind immer mehr verstärkt und, wenn die untere Seite helle Hitze zeigt, dieselbe wieder gewendet, noch tiefer gedrückt und dem Wind die volle Kraft gegeben. Nachdem das Luppenstück einige Zeit in der größten Hitze gewesen ist, wird es mit Schweißsand bestreut, zum letzten Male gewendet, einen Augenblick fast bis in den Windstrom niedergedrückt, gewendet, übergeschweißt, nochmals einer kurzen intensiven Hitze ausgesetzt und dann unter dem Zänghammer zu Walzmaterialeisen ausgereckt, wobei nur am Ende ein kleiner Kolben bleibt. Während des Ausreckens reinigt man das Feuer von Schlacken und Ansätzen (Schurren), füllt den Heerd mit Kohks, legt ein neues Luppenstück an die Formseite des Feuers, den Kolben des eben angezaggelten Stückes daneben und reparirt die Haube. Sorgfältige Behandlung der Haube und Reinerhaltung des Heerdes sind die nothwendigsten Erforderniße bei Führung des Feuers. Das Luppenstück erhält, während der Kolben schweißwarm wird, Rothglühhitze, wird rasch schweißwarm und ebenfalls bis auf den kleinen Kolben ausgereckt. Letzteren erhitzt man in dem Glühofen und reckt ihn ebenfalls aus.

Ein Uebelstand beim Schweißen bleibt die Bildung der eisenreichen Ansätze, Schurren, welche etwa 65 Proc. Eisen enthalten und wegen ihres Schwefelge-

halts nicht zur Stabeisenfabrikation verwandt werden können.

Aus 100 Pfd. Puddeleisen erfolgen 80 bis 81 Pfd. Stabeisen bei einem Verbrauch von durchschnittlich 1,75 Cubikfuß Steinkohlen und 0,2 bis 0,3 Cubikfuß Cinder, und einer Production von 25 bis 27 Ctnr. in 24 Stunden. Aus 100 Pfd. Roheisen erfolgen bei 88,16 Proc. Ausbringen beim Puddeln etwa 72 Proc. Stabeisen.

2) Zu Lowmoor in der englischen Grafschaft York wird gefeintes Kohksroheisen mit Steinkohlen zu Stabeisen von ausgezeichneter Qualität verarbeitet. Man erreicht dies dadurch, daß man ausschließlich nur bei kaltem Wind erblasenes Roheisen verwendet, dieses feint, das Feinmetall in etwa $1^1/_2$ Zoll dicke Stücke absticht und dann in kleinere Stücke zerschlägt. Schon beim Feinen werden verschiedene Roheisensorten häufig mit einander verbunden, um für den Puddelofen ein recht gleichmäßiges Material zu erhalten. Nur in diesem Falle und bei Verarbeitung kleinerer Roheisenmengen ist man im Stande, ein sehr festes und hartes Eisen mit zackig körnigem Bruche zu erzeugen.

Dem geringen Einsatz entsprechend sind die mit Vorwärmheerden versehenen Puddelheerde klein, nur etwa 3 Fuß breit, das Gewölbe neigt sich schon von der Feuerbrücke an langsam abwärts. Letztere ist höher als gewöhnlich, von der Roststeite 24, von der Heerdseite 12 Zoll. Bei der außerordentlich schweren Arbeit des Puddelns mit reinem Feinmetall, welches sehr dickflüssig einschmilzt, giebt man geringe Einsätze von 200 Pfd., wobei man die Arbeit hinreichend in der Gewalt hat, um ein recht gleichmäßiges und nicht übergaares Eisen zu erzeugen. Das Vorwärmen des Feinmaterials beschleunigt den Puddelproceß, in Folge dessen, sowie wegen der Reinheit des Roheisens nur 4 Proc. Verlust stattfinden. Dagegen verbraucht man viel Steinkohlen, 300 Pfd. auf 200 Pfd. Feineisen, was seinen Grund in dem erforderlichen heißen Puddeln mit hat, um einen für die Verarbeitung nöthigen Flüssigkeitsgrad zu erhalten.

Man erhält von jedem Einsatz 3 Luppen von etwas über 60 Pfd. und schlägt sie unter Dampfhämmern zu etwa 1 Zoll dicken runden Scheiben unter Ausquetschen der Schlacke. Gleichzeitig werden dabei die gewöhnlich an der Außenseite der Luppen befindlichen rohen Partien nach der Peripherie gedrängt, wo dann bei der nachherigen Zerkleinerung die Absonderung derselben leichter bewirkt wird. Die Scheiben werden unter einem Fallwerke in kleine, höchstens handgroße Stücke zerschlagen, dabei je nach der Beschaffenheit des Bruches, ob er ganz körnig oder sehnig, körnig und sehnig, roh ꝛc. ist, in fünf Sorten sortirt, von denen jede einzelne zu verschiedenen Zwecken verwandt wird.

Dieses Verfahren ist für Lowmoor charakteristisch zur Erlangung eines ausgezeichneten Products. Auf anderen Werken nimmt man das Sortiren später mit den gewalzten Rohschienen vor. Durch das Walzen haben aber die verschiedenen Theile eine bedeutende Verschiebung erlitten, so daß eine vollkommene Sortirung nicht mehr möglich ist. Auch bleibt bei diesem Verfahren stets Schlacke im Eisen zurück.

Das Puddeln geht im Gedinge und der Arbeiter wird nach der Eisensorte bezahlt, die er die Woche über dargestellt hat.

Die durch das Fallwerk gebildeten kleinen, sortirten Stücke, welche sich durch Binden nicht zusammenhalten lassen, packt man auf hölzernen Unterlagen in eine regelmäßige Form zu Packeten von verschiedenem Gewicht bis zu 20 und mehr Centner schwer, schweißt das meiste Eisen dreimal und arbeitet es nachher jedesmal unter schweren Aufwerfhämmern tüchtig durch.

Es erfolgt nämlich die weitere Verarbeitung des Eisens fast ausschließlich unter Hämmern und nur die letzte Gestalt wird erforderlichen Falls durch Walzen gegeben.

Ersteres Verfahren giebt ein dichteres und festeres Eisen mit körnigem Bruche. In Folge dieser Bearbeitung müssen die Packete gleich beim ersten Einsetzen auf das darzustellende Stück eingerichtet werden. Um beim Schmieden das mit einer Vergrößerung der Oberfläche verbundene Strecken zu verhindern, wodurch der Abbrand im Schweißofen vermehrt und die Handhabung der Stücke erschwert werden würde, staucht man die Packete von Zeit zu Zeit mit Ausnahme der Fälle, wo die Stücke entweder gar nicht gewalzt werden sollen oder deren Vorbereitung für die Walzen in einer Hitze nicht möglich ist. Dieselben werden dann nach jeder Hitze der schließlichen Form näher gebracht.

3) Zu Alvenslebenhütte in Königshütte in Oberschlesien verarbeitet man ein Gemenge von Holzkohlen-, Kohks- und Feineisen mit Steinkohlen, welche früher auf horizontalen, jetzt auf Treppenröften verbrannt werden. Bei der älteren Methode: Länge des Heerdes 6 Fuß, Tiefe des Rostes 3 Fuß, Breite desselben 2 Fuß 6 Zoll, Länge der Feuerbrücke 1 Fuß, Breite der Feuerbrücke 1 Fuß, Querschnitt der Esse bei 5 bis 6 Fuß über dem Boden 1 Quadratfuß, in weiterer Höhe 1 Fuß 4 bis 5 Zoll, Höhe der Esse 40 Fuß.

Beim Weißeisenfrischen ist der Heerd fast ganz horizontal, beim Schlackenfrischen mehr muldenförmig. Bei ersterem erhält er zuweilen eine geringe Neigung nach dem Fuchse, zur Erleichterung des Abfließens der Schlacke. Die Länge und Breite des Heerdes richtet sich nach der Beschaffenheit des Brennmaterials; bei fetten Steinkohlen, welche mit langer Flamme brennen, macht man denselben etwas länger und schmäler, bei mageren Kohlen etwas kürzer und breiter.

In 27 Stunden verarbeitet man 12 Einsätze von je 4 Ctnr., bestehend aus 2 Ctnr. Holzkohlenroheisen, 1 Ctnr. Kohksroheisen und 1 Ctnr. Feineisen. Bei einem Abbrande von 12 Proc. verbraucht man pro Charge 2 Tonnen Steinkohlen.

Zur Zeit sind sämmtliche Puddelöfen mit Treppenrostfeuerung vorgerichtet (S. 330).

4) Auf belgischen Eisenwerken puddelt man Chargen von 230 Kilogr. grauem Kohksroheisen $2^1/_4$ bis $2^3/_4$, von weißem $1^3/_4$ bis $2^1/_4$ und von Feineisen $1^1/_2$ bis 2 Stunden und verbraucht bei 7 bis 10 Proc. Abgang auf 1000 Kilogr. Rohschienen 1000 Kilogr. Steinkohlen.

5) Höchst interessant ist der Puddelproceß auf den

österreichischen Werken wegen Verschiedenheit des Roheisens und des Brennmaterials. Güte des Roheisens, häufige Anwendung der Gasfeuerung, Doppelöfen und zum Theil die Art der Arbeit sind nach Tunner Ursachen der günstigen Resultate. Directe Feuerung mit Braunkohlen und Treppenrösten wendet man z. B. zu Leoben und Judenburg, Braunkohlengasfeuerung zu Prävali, Torfgasfeuerung zu Buchscheiden und Freudenberg, Holzgasfeuerung zu Frantschach und Neuberg an. Zu Neuberg wird mit vergleichungsweise hohen Hitzgraden und vor dem Walzen viel mit Dampfhämmern manipulirt, so daß durch die Art der Arbeit ein Eisen von guter Qualität erfolgt.

Die Arbeit zur Beschleunigung des Processes tritt am meisten bei Leoben und Judenburg hervor. In einfachen Oefen mit Vorglühheerden puddelt man in 12 Stunden mit Stückbraunkohlen 8 bis 10 Chargen à 4 bis 5 Ctnr. Roheisen. In Prävali setzt man in Doppelöfen 9 Ctnr. ein und macht in 12 Stunden 7 Chargen, zu Freudenberg 8 Chargen à 8 Ctnr. in 12 Stunden. Der Roheisenabgang wechselt nach der Sorte zwischen 5 bis 10 Proc. Auf 100 Pfd. Puddeleisen gehen $3^1/_2$ bis $4^1/_2$ Cubikfuß Massivholz oder $9^1/_2$ bis $12^1/_2$ Cubikfuß lufttrockner Torf sammt Zwischenräumen oder 100 bis 200 Pfd. Braunkohlen, je nach der Qualität.

6) Puddeln mit Braunkohlen im Sauforst bei Regensburg in Oefen mit horizontalem und mit Treppenrost, wobei man die auf den Heerd strömende Flamme durch aus 6 Düsen tretenden stark erhitzten Wind verbrennt. Bei horizontalen Rosten braucht man auf 1000 Pfd. Luppeneisen 1800 Pfd., bei Treppenrosten 1850 Pfd. Braunkohlen.

7) Puddeln mit directer Torffeuerung zur Maximilianshütte bei Traunstein in Oberbayern. Durch ein Schürloch von 7 Zoll Quadrat wirft man von oben zur Hälfte gedörrten, zur Hälfte lufttrocknen Torf auf den 22 Zoll langen und 28 Zoll breiten Rost, welcher $17^1/_4$ Zoll unter der Feuerbrücke liegt. Der Wind erhitzt sich beim Circuliren durch das Heerdeisen, geht dann unter die Heerdplatte, von da im Feuerraum in die Höhe zur Windbatterie, von wo er unter die Gase strömt.

Der Schlitz, aus welchem der Wind gegen die Mitte des Heerdgewölbes emporsteigt, ist 26 Zoll breit und $^3/_8$ Zoll hoch. Man giebt dem Wind diese Richtung, um die fertigen Ballen vor dem Verbrennen durch den heißen Wind zu schützen.

Die Feuerbrücke liegt 11 Zoll unter dem Gewölbe. Der mit Frischschlacken versehene Heerd von 4 Fuß 8 Zoll Länge und 6 Fuß Breite ist von zwei Seiten zugänglich und nimmt Einsätze von 7 Ctnr. grauem vorgewärmten Roheisen auf. Beim Beginn des Betriebes läßt man den Wind erst dann zu, wenn er bis etwa 100° C. erwärmt ist und etwa 2 Zoll Pressung am Wassermanometer hat. Erst wenn der Ofen völlig geladen ist und das Eisen zum Schmelzen kommt, erhöht man die Pressung auf 6 Zoll. Das Puddeln des geschmolzenen Eisens geschieht nur von einer Seite her, das Luppenmachen aber von beiden in der Weise, daß der Arbeiter auf der einen Seite bereits das Zängen beginnt, während der andere auf der entgegengesetzten Seite noch mit dem Wenden der Luppen beschäftigt ist. Während des Zängens setzt man nach und nach das vorgeglühte Eisen ein und schiebt das für die folgende Ladung bestimmte in den Vorglühheerd. Windbatterie und Rost werden dann von Schlacken gereinigt und der Proceß von Neuem begonnen. Die Puddelgase dörren in einem über dem Fuchs angebrachten Raume den Torf, nachdem sie zum Vorglühen des Eisens gedient, und treten dann in die Esse von 65 Fuß Höhe und 18 Zoll Weite.

Auf 1 Ctnr. Luppen braucht man 14,5 Cubikfuß Stech-, Form- und Schlagtorf bei einer wöchentlichen Production von 350 Ctnr.

8) Die Puddlingsarbeit in Schweden wird nur in 3 doppelten und 9 einfachen Puddelöfen betrieben. In Motala verpuddelte man in 6 einfachen Oefen schwedisches Roheisen, 5 bis $5^1/_2$ Ctnr. pro Charge, deren in 24 Stunden 10 bis 12 gemacht werden. Bei einem Eisenabgange von 8 Proc. bedarf man für 100 Pfd. Luppen 75 bis 80 Pfd. englische Steinkohlen.

Für vorzüglichere Eisensorten werden die Luppen unter einem Stirnhammer zu Würfeln geschmiedet, in Schweißhitze versetzt, abermals unter dem Hammer gedrückt und in gelinder Hitze zu Platinen ausgewalzt. Das gewöhnliche Stabeisen wird aus geschweißten Rohschienen ohne Zuhülfenahme eines Hammers packetirt.

In Surahammer und Nyby verarbeitet man in 3 Doppelöfen bei Feuerung mit lufttrocknem Holze Chargen von 600 bis 700 Pfd. halbirtem Roheisen, deren in 12 Stunden 6 mit 6 bis 7 Proc. Eisenverlust und 10 bis 14 Cubikfuß Scheitholz pro 100 Pfd. Luppen gemacht werden.

Das Schweißen geschieht entweder im Holzkohlengasschweißofen (S. 303) oder in mit englischer Steinkohle geheizten Schweißöfen, wenn aus geschweißten Rohschienen zusammengesetzte Packete zur Erzeugung großer Platten zu schweißen sind.

B. Puddelofenbetrieb mit Gasfeuerung. — 1) Holzgaspuddeln. — a) Zu Lippitzbach in Kärnthen geschieht das Puddeln in Oefen von der beschriebenen Einrichtung (S. 342). Der Betrieb unterscheidet sich von dem in den gewöhnlichen Steinkohlenhütten nur durch die größere Leichtigkeit, mit welcher sich das Roheisen in Stabeisen verwandelt, ohne daß jedoch das Roheisen schon zu den Sorten gehörte, die sich am leichtesten puddeln lassen.

Sobald die letzte Luppe von der vorhergehenden Charge herausgenommen, setzt man 476 Kilogr. des vorgeglühten Roheisens auf die Schlackensohle, nachdem man den Heerd dadurch reparirt, daß man mittelst einer Schaufel den ganzen Umfang des Ofens mit Gaarschlacken bedeckt, welche beim Zängen der Luppen fielen. Diese Vorbereitung, sowie das Eintragen dauert etwa 13 Minuten. Bei dem Oeffnen des Ofens hat sich die Weißgluth des Ofens verloren und die dünnflüssige Schlackensohle wird steifer. Nach dem Chargiren schließt man die Arbeitsthür und chargirt den Vor-

wärmofen neu. Etwa 16 Minuten nach dem Schließen ist wieder Weißgluth im Ofen, das Roheisen wird weich, fällt auseinander, wird von den Arbeitern gänzlich zertheilt und schmilzt dann völlig ein. Dann mengt man Hammerschlag vom Walzwerk zu und damit ist die zweite Periode des Einschmelzens vorüber, welche etwa 38 Minuten dauert. Man giebt zu Anfang der ersten Periode scharfes Feuer, um das Roheisen so rasch als möglich zu schmelzen, und sobald dies geschehen, mäßigt man den Wind und vermindert die Holzchargen, um mehr eine Trennung der Roheisentheile als eine vollständige Schmelzung zu veranlassen. Man darf nie dann schüren, wenn sich die Schlacke von der Eisenmasse bereits geschieden hat, sondern während das Eisen für die neue Charge in den Ofen eingesetzt wird. Es findet dann gegen das Ende des Aufschäumens ein Nachfüllen Statt.

In der dritten Periode beginnt das eigentliche Puddeln, ein starkes Rühren des Gemenges von Roheisen und Hammerschlag bei stufenweise steigender Temperatur mit einer vorn gekrümmten Brechstange, wobei unter Aufkochen der Masse Kohlenoxydgas entweicht. Dieses Aufkochen nimmt mit steigender Temperatur zu, erreicht nach 15 Minuten den höchsten Grad, hört nach weiteren 10 Minuten auf und die Masse wird so dick, daß man sie nicht mehr rühren kann. Sie wird alsdann mit einer geraden vorn zugeschärften Brechstange aufgehoben, umgekehrt und auf diese Weise nach und nach ihre Lage nach zwei entgegengesetzten Richtungen verändert. Bei einer Dauer dieses letzten Theils der Puddelarbeit von etwa 12 Minuten währt die ganze dritte Periode 37 Minuten.

In der vierten Periode werden die schwammigen Eisentheile, welche auf der Heerdsohle zerstreut liegen, nach und nach zu 5 Luppen vor jeder Arbeitsthür vereinigt und dann nochmals recht starke Hitze bei geschlossenen Thüren gegeben, damit ihre Theile besser zusammenschweißen und sie für die mechanische Bearbeitung vorbereitet werden. Während des Luppenmachens vermeidet man sorgfältig, die Temperatur zu steigern, weil man beobachtet hat, daß die Berührung der durch die Destillation erzeugten gekohlten Gase der Schweißung der Eisentheile nachtheilig ist. Damit sich aber der Ofen in Folge der langen Unterbrechung des Schürens nicht zu sehr abkühlt, vermindert man vom Ende der dritten Periode ab die Windmenge, welche kurz vorher auf ein Maximum gebracht war. Nach der Luppenbildung giebt man den ganzen Wind wieder und füllt den ganzen Raum des Generators mit Holz. Durch Hinzuthun einiger Holzstücke erhält sich der Ofen bis zur Herausnahme der letzten Luppe auf dieser Temperatur und es muß dann der fast leer gewordene Generator bei der nächsten Charge wieder gefüllt werden. Die vierte Periode bis nach dem Herausnehmen der 10 Luppen dauert etwa 32 Minuten, und zwar die Bildung der Luppen 13, die Anwendung der Schweißhitze 5 und das Herausnehmen der Luppen 14 Minuten.

Sämmtliche Luppen werden unter dem Zängehammer nach und nach gezängt und zu Rohschienen ausgewalzt. Von einer Charge von 476 Kilogr. Roheisen erhält man in $1^3/_4$ bis 2 Stunden durchschnittlich 455 Kilogr. Rohschienen. Zu 1 Tonne producirter Rohschienen braucht man 1,047 Tonnen Roheisen und 1,011 Tonnen gedarrtes Holz. Die Holzmengen, welche in der Minute in den Gasöfen bei einem Durchschnitt von $5^1/_3$ Arbeitstagen in der Woche verbrannt werden, betragen im Puddelofen 3,81 Kilogr., im Schweißofen 3,70 Kilogr. Die Gesammtmengen der diesen Oefen zugeführten Luft sind im Puddelofen 23,58 und im Schweißofen 22,90 Kilogr.

Das Schweißen geschieht in Holzgasöfen (Fig. 517 u. 518) mit Rost und Esse. Man verbraucht auf 1 Tonne geschmeidiges Eisen 1,187 Tonnen Rohschienen und 1,3 Tonnen Holz.

Nach neueren Angaben beträgt ein Einsatz 8 Ctnr. österr. weißes und graues Roheisen, welche in $1^1/_2$ Stunden verpuddelt werden bei einem Ausbringen von 95 bis 96 Proc. Luppeneisen und einem Aufwand von 4 Cubikfuß gedörrtem Holz pro Centner Luppeneisen. Wöchentliche Production in einem Ofen 400 bis 420 Ctnr.

b) Zu Zorge am Harze puddelt man graues und weißes Roheisen nach Kärnthner Manier mit Holz, welches in Kammern mittelst erwärmter Gebläseluft gedarrt ist. Der Gebläsewind wird im Heerdeisen und Vorwärmofen erhitzt. Bei einem Einsatze von 4 Ctnr. grauem und weißem Roheisen erfolgen in 24 Stunden 10 bis 11 Chargen bei einem Ausbringen von 80 bis 85 Proc. und 9 bis 14 Cubikfuß Holz pro 1 Ctnr. Luppeneisen. Die Luppen werden unter einem etwa 70 Ctnr. schweren Stirnhammer gezängt und in Schweißfeuer behandelt. Man erhält in 24 Stunden 13 bis 14 Ctnr. Stabeisen bei einem Ausbringen von 84 bis 86 Proc. und einem Verbrauch von 50 bis 60 Pfd. Steinkohlen von Obernkirchen pro Centner Fabrikat.

c) Zu Neuberg in Steyermark setzt man 8 Ctnr. weißes oder halbirtes, aus Spatheisenstein erblasenes Roheisen ein und verarbeitet eine Charge bei 94 bis 95 Proc. Ausbringen und einem Verbrauche von 5 Cubikfuß rohem Holz pro Centner Luppeneisen in 2 Stunden. Wöchentliche Production 290 bis 400 österr. Ctnr.

d) Zu Neuhütten in Böhmen giebt man im Doppelpuddelofen Chargen von 5 österr. Ctnr. sehr grauem, aus ziemlich strengflüssigen Braun- und Rotheisensteinen erblasenem Roheisen, welche, in $2^1/_2$ Stunden verarbeitet, ein Ausbringen von 95 bis 96 Proc. Luppeneisen bei einem Verbrauch von 6 Cubikfuß gedörrtem Holz ohne Zwischenräume zu 1 Ctnr. Luppeneisen geben. Dieser Einsatz ist für einen Doppelpuddelofen zu gering und liegt der Grund davon in der vorhandenen mangelhaften und langsamen Zängevorrichtung.

e) Zu Unterkochen im Würtembergischen beträgt der Einsatz 450 Pfd. würtemberg. graues, aus rothem Thoneisenstein und Bohnerzen erblasenes Roheisen. Ausbringen 90 bis 92 Proc. Rohschienen. Dauer der Charge $3^1/_2$ Stunden. Brennmaterialaufwand pro Centner Rohschienen 15 bis 16 Cubikfuß gedörrtes Holz mit Zwischenräumen.

f) Zu Thiergarten im Hohenzollern-Sigmaringischen setzt man in den Holzgasdoppelofen 10 bad. Ctnr. graues, aus Bohnerzen erblasenes Roheisen ein, bringt

bei einer Chargendauer von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden 96 Proc. an Luppen und Rohschienen aus und verbraucht auf 1 Ctnr. Luppeneisen 8,7 Cubikfuß weiches Scheitholz mit den Zwischenräumen.

g) Zu Brezowa in Ungarn machen die Puddelöfen in 24 Stunden 10 bis 12 Chargen à 8 Ctnr. Roheisen und produciren 75 bis 90 Ctnr. Rohschienen mit 9,32 Proc. Eisenabgang und einem Holzaufwande von 7,39 Cubikfuß ungedörrtem und 6,39 Cubikfuß gedörrtem Holz. Die Gasschweißöfen geben in 24 Stunden bei einem Einsatze von 3 Packeten in 9 Chargen 27 Stück Schienen à 3 Ctnr. 70 Pfd., gleich 100 Ctnr. fertiger Waare. Der Abbrand beträgt 13,68 bis 15,39 Proc. und der Verbrauch an gedörrtem Holze 5,89 bis 7,97 Cubikfuß auf den Centner Erzeugung.

Die Puddelöfen erhalten pro Minute 160 Cubikfuß Wind von 100° R. mit 1 Zoll 8 Linien Quecksilberpressung.

2) Torfgaspuddeln. — a) Zu Buchscheiden in Kärnthen sind Doppelpuddelöfen zum Theil mit dem Müller'schen Generator (Fig. 513 u. 514) in Anwendung. Es beträgt die Entfernung der Feuerbrücke von der Generatorsohle 27 Zoll und der Abstand der Feuerbrücke vom Gewölbe 17 Zoll österr., die Feuerbrücke hat bei 18 Zoll Länge 4 Fuß 6 Zoll Breite. Der Heerdraum ist 6 Fuß 3 Zoll lang, 6 Fuß und 28 Zoll hoch; die Fuchsbrücke hat bei 15 Zoll Länge 27 Zoll Breite und steht 11 Zoll vom Gewölbe ab; der nur auf einer Seite des Doppelofens befindliche Vorwärmheerd ist 30 Zoll breit und reicht bei 21 Zoll Höhe 4 Zoll weit über die Längenachse des Ofens in das Bereich der anderen Längenhälfte des Ofens hinüber; Entfernung vom Vorwärmheerd zum Kamin 30 Zoll; Breite des Fuchses 27 Zoll bei 12 Zoll Gewölbeabstand; Entfernung von der Fuchsgewölbkante bis zur Sohle des Kamins 24 Zoll; der Kamin hat bei 42 Fuß Höhe für die untersten 4 Höhefuße 21 Zoll im Quadrat, von da bis zur Mündung 19 Zoll.

Durch den Müller'schen Heizpult treten etwa 400 Cubikfuß kalter Wind pro Minute mit 3 Linien Pressung in den Generator, während der erhitzte Verbrennungswind, pro Minute etwa 190 Cubikfuß, mit 1,5 Linie Pressung, durch 7 Düsen unter 45° in den Heerd so eintritt, daß er denselben 24 Zoll vom Mittel des Kreuzpunktes trifft, welchen die Längenachse des Heerdes mit seiner Breite in der Mitte der Arbeitsthür bildet, gegen die Feuerbrücke zu gemessen.

Bei einem Einsatz von 750 Pfd. Roheisen beträgt der Abgang 6 Proc. und der Brennmaterialaufwand pro Centner Luppeneisen 10 bis 12 Cubikfuß Torf. Auf 5 Stunden kommen 3 Chargen.

Die Schweißöfen (Fig. 513 und 514) haben dieselbe Generatoreinrichtung wie die Puddelöfen. Der Heerd *i* ist 7 Fuß lang, an der Feuerbrücke *c* 5 Fuß, am Fuchs *k* 2 Fuß 3 Zoll breit, das Gewölbe liegt 1 Fuß 3 Zoll darüber; über dem Fuchs verengt sich das Gewölbe auf 8 Zoll. Die Esse *l* hat 2 Fuß 2 Zoll im Quadrat.

Werden Packete zu leichterer Waare geschweißt, so beträgt der Abgang bei einmaligem Schweißen 12, bei zweimaligem Schweißen 15 Proc., der Torfverbrauch resp. 10,3 und 18,6 Cubikfuß.

b) Zu Rothburgahütte bei Freudenberg in Kärnthen werden auf dem 6 Fuß 5 Zoll langen und 6 Fuß 4 Zoll breiten Heerd der Doppelpuddelöfen 8 Ctnr. Roheisen und zwar $\frac{1}{3}$ weißes, $\frac{1}{3}$ halbirtes und $\frac{1}{3}$ graues in $1\frac{1}{2}$ Stunden verpuddelt. Man verbraucht bei 5,44 Proc. Abgang pro Centner Rohschienen $11\frac{1}{2}$ Cubikfuß Torf. Die Bodenplatte des Heerdes liegt 2 Fuß unter dem Gewölbe, letzteres liegt 10 Zoll über der 6 Zoll hohen und 16 Zoll breiten Fuchsbrücke und über der Feuerbrücke 7 Zoll, letztere hat 3 Fuß Breite, 2 Fuß Länge und 12 Zoll Höhe über dem Heerde. Der Gasgenerator ist 5 Fuß 1 Zoll hoch, 2 Fuß weit und 3 Fuß tief mit einem 10,5 Zoll hohen Schlackenraum. 2 Düsen von 5 Zoll Breite und 2,5 Zoll Höhe führen dem Generator etwa 150 Cubikfuß Luft von 6 Linien Pressung pro Minute zu. Der in den Brücken und Backen des Ofens bis 130° R. erhitzte Verbrennungswind, 450 Cubikfuß pro Minute, tritt durch einen Schlitz ein und sticht in der Höhe der Arbeitsthür gemessen 6 Zoll vom Mittel des Heerdes rückwärts ein. Die verbrannten Gase ziehen über den 3 Fuß 11 Zoll langen, 5 Fuß 5 Zoll breiten und 18 Zoll hohen Vorwärmheerd in die 42 Fuß hohe Esse von 20 Zoll im Quadrat.

c) Zu Kessen in Tyrol hat der mit einem isolirt stehenden Generator (S. 341) verbundene Puddelofen einen Arbeitsraum von 5 Fuß 6 Zoll Länge, 4 Fuß 6 Zoll Breite bei 19 Zoll Gewölbeabstand. In 24 Stunden macht man 10,2 Chargen à 4 Ctnr. und verbraucht auf 1 Ctnr. Luppeneisen 12,71 Cubikfuß lufttrocknen Torf bei 9,35 Proc. Abbrand.

d) Zu Ebenau im Salzkammergute hat der isolirt stehende Gasgenerator die Form eines Schachtofens; über der 14 Zoll über der Hüttensohle erhabenen Bodenplatte steht der Feuerkasten von 18 Zoll Höhe und 29 Zoll Durchmesser, darauf die Rast von 3 Fuß verticaler Höhe und 3 Fuß 10 Zoll Durchmesser im Kohlensack, von da erweitert sich der Ofen bei 2 Fuß 7,5 Zoll Höhe auf 3 Fuß 11 Zoll an der Gicht. Der Gichtcylinder hat 2 Fuß 10 Zoll Höhe bei 2 Fuß 2 Zoll Durchmesser und der Aufgebetrichter bei 1 Fuß 9 Zoll Höhe 26 Zoll oberen Durchmesser. Dem Generator werden pro Minute 328 Cubikfuß Wind mit $1\frac{1}{2}$ Linie Pressung, anfangs durch 3, während des Betriebes durch 2 Düsen zugeführt.

Zur Verbrennung der Gase werden etwa 516 Cubikfuß Wind von 100° R. und 8 Linien Pressung pro Minute durch 7 Düsen mit einem Gesammtquerschnitt von 1127 Quadratlinien zugeführt. Der Mischungsraum für die Gase und den heißen Wind hat 28,5 Zoll Breite, 25 Zoll Länge und bei einigem Fall nach dem Heerdraum 6 Zoll Gewölbhöhe.

Der Heerd des Puddelofens von 5 Fuß 5 Zoll Länge, 4 Fuß 5 Zoll Breite und 24 Zoll Gewölbhöhe nimmt Chargen von 475 Pfd. Roheisen auf. Auf 1 Ctnr. Luppeneisen verbraucht man 16 bis 17 Cubikfuß Torf bei 5 Proc. Eisenabgang. In 11 zwölfstündigen Schichten werden 240 Ctnr. Luppeneisen in 54 Chargen erzeugt.

3) Braunkohlengaspuddeln. — a) Zu Prävali in Kärnthen sind dreierlei Arten von Puddelöfen vorhanden; dieselben haben entweder einen horizontalen oder einen Treppenrost und keinen Unterwind, sondern nur Oberwind. Einige wenige Oefen haben auch keinen Oberwind.

Die Doppelpuddelöfen mit horizontalem Rost und mit oberem Verbrennungswind haben einen aus 18 Stäben bestehenden Rost von 4 Fuß 6 Zoll Länge, 30 Zoll Breite bei der Heizthür und 5 Fuß Breite an der Feuerbrücke bei einem Abstand von 18 Zoll von letzterer. Das Gewölbe liegt 17,5 Zoll über der Feuerbrücke, erhebt sich also 35,5 Zoll über den Rost. Der Puddelheerd steht bei 6 Fuß 6 Zoll Länge und Breite 26 Zoll vom Gewölbe ab.

Der Fuchs hat bei 10 Zoll Gewölbeabstand 24 Zoll Breite. Der Fuchsbogen steht 22 Zoll von der Feuerbrücke ab und zwar 3 Zoll unter dem Niveau der 12 Zoll langen Brücke; die ganze Fuchslänge beträgt also 34 Zoll. Der Raum von der Esse bis zu der Fuchsbogenkante, die Fuchskammer, besitzt 22 Zoll Höhe, 2 Fuß Breite und 3 Fuß 9 Zoll Länge. Die Esse hat 54 Fuß Höhe und 18 Quadratzoll Querschnitt.

Bei den mit Verbrennungswind und Treppenrösten betriebenen Doppelpuddelöfen hat der Rost 4 Fuß 6 Zoll Breite, ein Ansteigen von 40° und eine Länge im Ansteigen von 4 Fuß. Es liegen 51 Roststäbe von 18 Zoll Länge im Roste. Zwischen der Feuerbrücke und dem Treppenroste ruht der sogenannte horizontale Abstand von 16 Zoll Ofenachsenlänge zur Ansammlung der Asche und Schlacke, welche von diesem Abstande an beiden Ofenseiten nach jeder Charge ausgezogen werden.

Die seit 1856 außer Betrieb gekommenen Oefen ohne Verbrennungswind haben dieselben Dimensionen, nur ist die Breite des Fuchses 28 Zoll bei 12 Zoll Gewölbeabstand.

Der Einsatz beträgt bei der Arbeit mit Verbrennungswind 8 Ctnr., auf 1 Ctnr. Luppeneisen verbrauchte man im Jahre 1855 an 122,3 Pfd. Braunkohle bei 9,4 Proc. Abbrand; bei der Arbeit ohne diesen Wind setzt man 6 Ctnr. ein und verbraucht 141,1 Pfd. Braunkohle bei 9,8 Proc. Abbrand. Auf 24 Stunden kommen 12 bis 14 Chargen. Die Braunkohlen sind gut, enthalten 6,25 Proc. Asche und 1 Cubikfuß wiegt 80,26 Pfd.

Der Verbrennungswind, 180 Cubikfuß pro Minute, erhitzt sich in der Feuerbrücke und in einem mit communicirenden Abtheilungen versehenen Kastenapparat von 6 Fuß Länge, 30 Zoll Breite und 8 Zoll Höhe auf 80 bis 120° R.

Die Schweißöfen haben entweder horizontale oder Treppenröste und werden sämmtlich mit Verbrennungswind gespeist. Die Röste liegen wie in den Puddelöfen; Feuerbrücke, Heerd und Fuchsbrücke bilden eine Ebene, die gegen den Fuchs um 2 Zoll geneigt ist bei 7 Fuß 6 Zoll bis 8 Fuß Länge. Die Breite des Heerdes beträgt 5 Fuß 6 Zoll, der Gewölbeabstand an der Feuerbrücke 16 Zoll, im Mittel 15 Zoll und an der Fuchsbrücke 12 Zoll. Der Fuchs ist 24 Zoll breit und 22 Zoll lang. Die Esse hat bei 18 Quadratzoll Querschnitt 54 Fuß Höhe. Zur Bearbeitung eines Centners Luppeneisen (Materialeisen, rohe Flammen) beim Schweißen gingen 126 bis 129 Pfd. Kohlen bei 11,6 bis 13 Proc. Abbrand.

b) Zu Krems in Steyermark sind Doppelpuddel- und Schweißöfen vorhanden, welche bei Anwendung von oberem Verbrennungswind und bei Vertretung des unteren Gebläsewindes durch eine 90 Fuß hohe Esse mit Braunkohlengasen geheizt werden. Jedem der Oefen werden 360 bis 400 Cubikfuß Wind von etwa 9 Linien Pressung und 220° R. Temperatur pro Minute durch 7 Düsen bei zweierlei Stechen zugeführt, indem 3 Düsen unter 40° und 4 Düsen unter 35° auf die Heerdfläche der Puddelöfen gerichtet sind. Die Düsen der Schweißöfen stechen unter geringeren Winkeln von resp. 23 und 19°, weil die Oefen eine größere Länge und eine vom Feuerraum bis zum Fuchs geneigte Sohle haben.

In den Doppelpuddelöfen erzeugt man in 24 Stunden 83,86 Ctnr. gewalztes Luppeneisen mit $6^3/_4$ Proc. Metallabbrand und mit 116 Pfd. Kohlen pro Centner; die Schweißöfen liefern in derselben Zeit 66,87 Ctnr. Materialeisen, und zwar pro Ctnr. geschweißten Products mit 15,84 Proc. Abbrand und 170 Pfd. Kohlenaufwand.

Stahlbereitung. — Natur des Stahls. Der Stahl theilt mit dem Roheisen die Schmelzbarkeit und mit dem Stabeisen die Schweißbarkeit, unterscheidet sich aber von beiden hauptsächlich durch seinen Kohlenstoffgehalt und die Eigenschaft, im glühenden Zustande rasch abgekühlt, sehr hart zu werden; während man früher den Stahl im Wesentlichen für eine Verbindung von Eisen mit 1 bis 1,8, durchschnittlich 1,4 bis 1,5 Proc. chemisch gebundenem Kohlenstoff hielt, so ist man zur Zeit berechtigt anzunehmen, daß derselbe aus Gemengen verschiedener chemischer Verbindungen des Eisens und seiner elektropositiven Vertreter (Mangan, Nickel, Chrom, Wolfram, Aluminium ꝛc.) mit Metalloiden (Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Schwefel ꝛc.) besteht. Unter letzteren nimmt der Kohlenstoff die hervorragendste Stelle ein, kann aber sowie das Eisen theilweise durch die genannten Stoffe ersetzt werden, in Folge dessen bald günstige, bald und meist ungünstige Einwirkungen auf die Eigenschaften des Stahls (Schweißbarkeit, Festigkeit, Elasticität ꝛc.) stattfinden. Es ist noch näher zu erforschen, welche Eigenschaften der eine oder andere dieser Stoffe oder verschiedene Combinationen derselben im Stahl hervorrufen; vorläufig sucht man demselben einen gewissen Kohlenstoffgehalt zu geben, ohne von der directen oder indirecten günstigen Wirkung auch anderer Stoffe viel Notiz zu nehmen. Es ist nämlich noch zweifelhaft, ob dieselben (Wolfram, Mangan, Titan, Aluminium ꝛc.) dadurch günstig wirken, daß sie ganz oder theilweise in den Stahl eingehen, oder bei seiner Bereitung nur zur Entfernung schädlicher Stoffe (Schwefel, Silicium, Phosphor ꝛc.) beitragen. Chemische Analysen haben darüber noch nicht den hinreichenden Aufschluß gegeben.

Stahlsorten. Diese lassen sich nach mehreren Gesichtspunkten classificiren, als:

I. Nach der Darstellungsweise, und zwar

a) direct aus Erzen, welche man durch Glühen mit Kohle oder Kohlenoxydgas reducirt und das schwammförmige, theilweise gekohlte Eisen mahlt, zu Cylindern preßt und diese mit dem erforderlichen Kohlenzusatz in Tiegeln umschmilzt (Chenot's Verfahren). Diese Methode wird wegen ihrer Kostspieligkeit und der unsicheren Resultate nur selten angewandt. Der älteste Stahl, direct aus Eisen durch Reduction und theilweise Kohlung dargestellt (S. 98), ist als Wolfs-, Blase-, Ofenmundstahl bekannt;

b) aus Roheisen, indem man dasselbe bei Luftzutritt glüht (Tunner's Glühstahl) oder im flüssigen Zustande bei Gebläseluft und Brennmaterial in Heerden (Roh-, Heerd-, Frisch-, Schmelzstahl) oder in Flammöfen bei festem oder gasförmigem Brennmaterial (Puddelstahl) oder in festen und beweglichen Oefen ohne Brennmaterial durch Einleitung von stark gepreßter Gebläseluft in flüssiges Roheisen (Bessemerstahl) theilweise entkohlt, oder Roheisen mit Stabeisen (Obersteiner's Stahl) oder sauerstoffabgebenden Substanzen, wie Eisensteinen, Braunstein, Zinkoxyd ꝛc. zusammenschmilzt (Stahl von Uchatius und Obuchow). Bei Heerdstahl hat man zur Bezeichnung der Qualität verschiedene Namen;

c) aus Stabeisen, durch Glühen mit Kohle (Cementstahl) oder durch Zusammenschmelzen mit Kohle (Wootz oder Damaststahl, homogenes Patenteisen).

II. Nach der Raffinationsmethode, und zwar durch Zusammenschweißen oder Gärben (Gärbstahl) oder durch Umschmelzen in Tiegeln (Gußstahl) und versuchsweise in Flammöfen ohne Tiegel. Zum Gußstahl rechnet man auch zum Theil unter I. angeführte Stahlsorten (Stahl von Chenot, Bessemer, Obersteiner, Uchatius und Obuchow). Durch Zusatz von gewissen Metallen beim Umschmelzen erhält man z. B. Wolfram-, Nickel-, Silber-, Chromstahl ꝛc.

III. Nach der Verwendung, als Instrumentenstahl, die beste Sorte (namentlich durch Umschmelzen, auch wohl durch Gärben raffinirter Cement- und mancher Heerdstahle, Wootzstahl), Werkzeugstahl (hauptsächlich umgeschmolzener und gegärbter Heerdstahl, mancher Bessemer- und Puddelstahl) und Waffen- oder Maschinenstahl, welcher namentlich das Schmiedeeisen ersetzen soll (hauptsächlich Puddel-, Bessemer-, Obuchow- und Obersteiner's Stahl, von untergeordneter Bedeutung Stahl von Uchatius).

Eigenschaften des Stahls. Die Textur des Stahls ist bei lichtgrauweißer Farbe und nicht sehr starkem Glanze (Schimmer) körnig, und zwar ist er um so besser, je feiner und gleichartiger das Korn ist. Bei gleicher Behandlung deutet ein gröberes lichteres Korn immer auf weichen Stahl und wechselt feines und grobes, mattes und lichtes Korn, so ist die Beschaffenheit des Stahls ungleich. Bei demselben Stahl erscheint das Korn um so feiner, zu je feineren Dimensionen er ausgereckt ist und bei einer je geringeren Glühhitze er gehärtet wurde. Adern und Sehnen deuten auf vorhandenes Eisen und man nennt solchen Stahl wohl Mock, worunter man jedoch auch noch einen faserfreien weichen Stahl begreift, der den Uebergang vom Stahl zum harten Stabeisen macht.

Das specifische Gewicht des Stahls schwankt von 7,5 bis 7,8 bis 8,0. Gehärteter Stahl ist specifisch leichter als weicher Stahl, was auffallend erscheinen könnte, da das Korn feiner wird, während beim Stabeisen mit der Vergrößerung des Korns das specifische Gewicht sich vermindert. Dies findet jedoch seinen Grund darin, daß der Stahl beim Glühen sich ausdehnt, beim plötzlichen Abkühlen aber sich nicht ganz wieder auf sein früheres Volum zurückzieht. Durch das plötzliche Abschrecken wird die zur krystallinischen Anordnung der kleinsten Theile erforderliche Zeit so sehr verkürzt, daß das krystallinische Gefüge fast ganz verschwindet.

Hausmann fand das specifische Gewicht für Solinger Gußstahl wie folgt:

	Ungehärtet.	Gehärtet.
Unschweißbarer Gußstahl	7,8439	7,7672
Schweißbarer Gußstahl	7,8577	7,8010

Die Härte des ungehärteten Stahls wächst mit dem Kohlenstoffgehalt (die weichsten Stahlsorten enthalten 0,6 Proc., die härtesten bis 1,8, die beste Sorte 1,4 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff) und variirt nach dem Verfahren beim Härten. Nicht zu verwechseln mit der Härte ist Sprödigkeit des Stahls in Folge der durch das Härten erlangten Härte bei Mangel an Festigkeit, hauptsächlich veranlaßt durch fremde Beimengungen. Gewisse Substanzen, wie Wolfram, Titan u. a., scheinen dem Stahl größere Härte ohne Verminderung seiner Festigkeit zu ertheilen. Zu den kohlenstoffärmsten weichsten Stahlsorten gehören der Bessemerstahl und mancher Puddelstahl, zu den kohlenstoffreicheren namentlich Heerdstahl und aus solchen sowie aus Cementstahl hergestellter Gußstahl. Mit wechselnder Härte ändert sich auch die Elasticität, die Biegsamkeit; beide richtig vereinigt geben die beste Stahlqualität.

Festigkeit. Die absolute Festigkeit ist weit größer als die des Stabeisens, auch die rückwirkende ist sehr groß und die relative variirt hauptsächlich nach dem Grade des Härtens. Von Einfluß auf die Festigkeit des Stahls überhaupt sind: Anwesenheit gewisser fremder Beimengungen (Schwefel, Phosphor, Silicium, Kupfer ꝛc.), der Kohlenstoffgehalt (über 1,25 Proc. hinaus nimmt die Festigkeit ab), der Grad der Härtung (bei zu großer Härte verringert sich die Festigkeit) und die mechanische Bearbeitung, welche den Stahl um so gleichartiger und fester macht, je wiederholter eine solche, ohne Verbrennung von Kohlenstoff stattfindet.

In erhöhter Temperatur verhält sich der Stahl ähnlich wie hartes Stabeisen, er schweißt etwas früher als dieses, weshalb sich beide, unter gleichen Umständen bis zu ein und derselben Temperatur erhitzt, nicht zusammenschweißen lassen, sondern sich unter dem Hammer von einander trennen. Soll das Zusammenschweißen (Verstahlen) gut gelingen, so legt man den Stahl später ins Schweißfeuer als das Stabeisen oder bringt beide in verschiedenen Feuern in die gehörige Hitze, am besten das Eisen mit Steinkohlen, den Stahl

mit Holzkohlen, und vereinigt sie dann mit raschen leichten Hammerschlägen auf dem Ambos, indem man den Stahl entweder aufs Eisen legt oder in einen Spalt desselben steckt. Gleichzeitig hält man den Luftzutritt dadurch ab, daß man die gereinigten Schweißenden mit Schweißsand, Thon oder mit Borax überzieht. Man muß den Stahl möglichst in solchen Dimensionen auf das Eisen aufschweißen, daß noch ein Ausrecken stattfinden kann. Die Schweißbarkeit nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt ab, während die Härte wächst, und man stellt absichtlich durch Umschmelzen mit Kohlenstoff für gewisse Zwecke härtere unschweißbare Stahlsorten dar, welche dann in einer unter der Schweißhitze liegenden Temperatur bearbeitet werden müssen. Die Stahlsorten erfordern überhaupt verschiedene Temperaturen zu ihrer Schweißung und Bearbeitung, welche durch die Erfahrung aufgefunden werden müssen. Bei zu niedriger Temperatur erhitzt und kalt gehämmert, wird der Stahl spröde, bei richtiger Temperatur wird durch die Wirkung des Hammers der beim Glühen veränderte Aggregatzustand wieder aufgehoben und die Gleichartigkeit und ursprüngliche nervige Beschaffenheit wieder hergestellt.

Die Behandlung des Stahls durch Schweißen und Schmieden ist weit schwieriger als die des Stabeisens; im Allgemeinen bedient man sich zum Schmieden und Ausrecken einer rosarothen bis safrangelben Hitze; darüber hinaus beginnt der Stahl unter Funkensprühen zu verbrennen, er wird mürbe, bröcklig und nimmt Stabeisennatur an. Ueberall muß das Erhitzen langsamer und behutsamer geschehen und bei seiner Ausschmiedung wird öftere und kleinere Hitze, als bei Stabeisen gegeben. Manche niedere Cementstahlsorten, sowie Puddelstahl, in welchen noch Schlacke eingeschlossen, sind besonders geneigt, ihren Kohlenstoff bei dem Schweißen noch theilweise zu verlieren (abzustehen). Solcher verbrannter Stahl läßt sich nur schwierig wieder regeneriren, nach Malberg am einfachsten dadurch, daß man ihn mehrmals vorsichtig zur Rothgluth erwärmt und eben so oft in Wasser von 70 bis 75° R. taucht, wobei wahrscheinlich aus dem Stickstoff der Luft und dem Kohlenstoff gebildete Cyanverbindungen kohlend wirken, wie dies auch bei der folgenden Composition der Fall ist: 1 Pfd. Talg, 1 Pfd. Pech, 3/4 Pfd. Salmiak, 1/4 Pfd. Blutlaugensalz, 3 Loth schwarzer Pfeffer, 2 Loth Seife und 1 Handvoll Kochsalz.

Beim Glühen mit Kohle verwandelt sich der Stahl mit Beibehaltung seiner körnigen Textur in ein mürbes, roheisenartiges Product.

In Temperaturen von 1700 bis 1900° C. (durchschnittlich 1850° C., nach Pouillet bei 1300 bis 1400° C.) schmilzt der Stahl und liefert, in Formen ausgegossen, je nach der rascheren oder langsameren Abkühlung härteren oder weicheren Gußstahl. Die Güsse fallen häufig in Folge einer Absorption von Gasen (Kohlenoxydgas, Stickstoff der Luft u. a.) blasig aus und müssen dann durch Schmieden oder Walzen bei der erforderlichen Temperatur gedichtet werden. Man sucht dem Blasigwerden dadurch entgegenzutreten, daß man das Gießen bei einer gewissen nicht zu hohen Temperatur vornimmt, bei welcher die eingeschlossenen Gase bereits entwichen sind, die Gußformen anwärmt und nach dem Gießen die Formen gegen den Luftzutritt verschließt. Kühlt man glühenden weichen Stahl in einer kalten Flüssigkeit rasch ab, so erleidet er wesentliche Veränderungen, er erhält eine glatte, metallisch glänzende Oberfläche, auf dem Bruche eine sehr feinkörnige, kaum sichtbar körnige Textur mit etwas lichterer Farbe und stärkerem Schimmer, er wird ungleich härter, erhält ein geringeres specifisches Gewicht und nimmt an absoluter und relativer Festigkeit zu. Bei diesem Härten scheint der Stahl neben einer physikalischen Veränderung eine chemische insofern zu erleiden, als der Kohlenstoff dabei inniger gebunden wird und beim Auflösen sich weniger kohliger Rückstand abscheidet. Die physikalische Wirkung des Härtens dürfte darin bestehen, daß beim plötzlichen Ablöschen des glühenden Stahls die Moleküle ihre Lage verändern, die durch die Wärme ausgedehnten Theilchen bei der plötzlichen Abkühlung sich nicht eben so schnell zusammenziehen können, als die Wärme entweicht, in Folge dessen bei verringertem specifischen Gewicht des Volum größer bleibt und durch diese künstlich erhaltene Ausdehnung der Moleküle eine Spannung derselben hervortrit, welche sich als bedeutende Härte äußert und nur nach Erhitzen des Stahls wieder verschwindet. Rohstahl erhält bei diesem Härten gewöhnlich mehrere feine Sprünge, besonders der Quere nach, bei deren Entstehen der Stab einen hellen Klang giebt, was ein Zeichen von einem harten, frischen Stahl ist. An den durch einen solchen Sprung getrennten Flächen erhält der Stahlstab Anlauffarben in concentrischen Ringen, was man eine Rose und den Stahl selbst Rosenstahl nennt. Die Bildung einer Rose deutet meist auf einen harten, frischen Stahl, ein Mangel daran jedoch nicht immer aufs Gegentheil. Ein guter reiner Stahlstab ist nach dem Härten gleichmäßig zusammengezogen, nicht krumm, wird nach dem Entfernen des Glühspans auf der Oberfläche blank ohne verschiedengefärbte Streifen und ist an den Bruchflächen rein. Bei einem noch eisenhaltigen Stahl findet das Gegentheil Statt, auch läßt sich ein solcher schwieriger durch Schläge zerbrechen, während guter Stahl bei einem mäßigen Schlage rasch abbricht und gewöhnlich einen etwas muschligen Bruch und stets ein gleiches, nicht zu grobes oder stark glänzendes Korn zeigt. Die Schwierigkeit beim Bruche des Stahls läßt aber nicht immer auf dessen Weichheit schließen, da z. B. ein bei zu niedriger Temperatur in den Härtetrog gebrachter Stahl sich nicht vollständig abhärten kann.

Das Aeußere des Stahls in Verbindung mit dem Bruchansehen lassen meist den Grad seiner Gleichförmigkeit, seiner Reinheit von eingemengten Eisentheilen, seiner zu weichen Beschaffenheit und seiner mehr oder weniger guten Ausschweißung erkennen. Dagegen läßt sich daraus nicht ersehen, welchen Härtegrad der Stahl annehmen kann, welche Festigkeit er dabei besitzt oder wie er sich in den verschiedenen Temperaturverhältnissen behandeln läßt. Dies hängt besonders von der Beschaffenheit des Rohmaterials und dem Bereitungsverfahren ab. Guter Stahl, namentlich Rohstahl, verbindet mit leichter Schweißbarkeit Härte und Festigkeit und verliert beim Gärben wenig an Härte.

Die Veränderungen, welche das Gefüge des Stahls beim Härten erleidet, sind abhängig von der Stärke der Erhitzung und Abkühlung und von seiner ursprünglichen Beschaffenheit. Derselbe büßt das krystallinische Korn um so vollkommener ein, je gleichmäßiger das Gefüge vor dem Härten war, weshalb Gußstahl von allen Stahlsorten die auffallendste Veränderung erleidet, indem bei ihm das Korn fast ganz verschwindet und der Bruch dicht, eben, flachmuschlig werden kann. Der Glanz vermindert sich um so mehr und die Farbe wird um so lichter, je feiner das Korn wird. Bei zu hoher Temperatur gehärtet, wird der Stahl grobkörnig und weiß und die zum Härten erforderliche Temperatur nimmt mit steigender Qualität des Stahls ab, so daß sie für Rohstahl am höchsten, für Guß- und Cementstahl sich nach dem Erfahrungssatze vermindert, daß die Härtung um so besser ist, je feiner und heller das Korn geworden. Wird Stahl bei einer seiner Natur nicht entsprechenden zu hohen Temperatur erhitzt, so nimmt seine Sprödigkeit und Härte bedeutend zu, während seine Festigkeit (Elasticität) sich verringert. Soll ein Stahl weniger elastisch und mehr hart werden, so müssen die Temperaturunterschiede größer sein, als umgekehrt. Je spröder der Stahl nach dem Härten wird, desto schlechter ist er und kann diese Sprödigkeit entweder von einem nicht gutartigen Rohmaterial oder von der ungleichartigen Vertheilung des Kohlenstoffs herrühren, in welch letzterem Falle ein Gärben oder Umschmelzen von Nutzen ist.

Härte und Elasticität bedingen danach die Qualität des Stahls und diese tritt im Maximo bei jeder Stahlsorte hervor, wenn dieselbe bei einer ihrer Natur entsprechenden Temperatur erhitzt und in einem passenden Härtemittel abgekühlt wird. Die Schwierigkeit des Stahlhärtens liegt hiernach theils in der verschiedenartigen Beschaffenheit des Stahls, theils und hauptsächlich aber darin, daß es kein zuverlässiges Mittel giebt, den Hitzgrad zu bestimmen, welcher der jedesmaligen Beschaffenheit des Stahls entspricht. Die Erkennung der verschiedenen Grade des Glühens durch Lichterscheinungen erfordert ein sehr geübtes Auge und ist nicht immer sicher, da die Glüherscheinungen eines und desselben Stahls nach der Tageszeit, nach Witterungsverhältnissen rc. variiren. Man verfährt deshalb auf die Weise am sichersten, daß man den Stahl durch stärkeres Erhitzen härter macht, als zu einem bestimmten Zwecke nöthig ist, und die überflüssige Härte durch Erwärmen bis zu einer bestimmten genau zu treffenden Temperatur (Anlassen) und nachheriges langsames Abkühlen fortschafft. Je stärker man den Stahl beim Anlassen erhitzt, desto weicher wird er. Man erkennt die von der Qualität des Stahls abhängige und durch die Art seiner Verwendung bedingte Temperatur, bis zu welcher der gehärtete Stahl erhitzt werden muß, in der Praxis an den beim Erwärmen auf der Oberfläche eintretenden Anlauffarben, welche vom blassen Gelb allmälig ins dunkelste Blau in nachstehender Ordnung übergehen:

220° C. blaßgelb, für chirurgische Instrumente.
230° C. strohgelb, für Rasirmesser, Federmesser, Grabstichel, Zieheisen.
255° C. braun, für Scheeren, härtere Meißel.
265° C. purpurfleckig, für Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser.
277° C. purpur, für Tischmesser.
288° C. hellblau, für Klingen, Uhrfedern.
293° C. dunkelblau, für feine Sägen, Bohrer, Dolche.
316° C. schwarzblau, für Hand- und Stichsägen.

Gegenstände, bei denen es auf Härte ankommt, läßt man demnach nur gelb anlaufen, mehr blau dagegen diejenigen, welche mehr Zähigkeit und Elasticität als Härte besitzen müssen.

Das Erhitzen des weichen Stahls bis zur Rothbraun- oder Kirschrothglühhitze beim Anlassen geschieht entweder in offnem Feuer oder in glühendem Sande oder in Glühöfen oder Kapseln von Thon, Blech oder Gußeisen möglichst gleichmäßig und rasch, damit sich nicht zu viel Glühspan bildet. Dadurch erhält der Stahl mehr Zähigkeit und wird weniger leicht gekrümmt. Der englische Gußstahl darf nur braunroth gemacht werden, höher erhitzt, wird er spröde und hart; der deutsche Stahl verträgt zum Theil eine größere Hitze, Gärbstahl mehr als Gußstahl. Man taucht den erhitzten Gegenstand entweder ganz oder nur theilweise in die Ablöschflüssigkeit, deren Beschaffenheit und Temperatur von wesentlichem Einfluß beim Härten ist. Am gebräuchlichsten ist Wasser von verschiedener Temperatur; je kälter dasselbe ist, desto härter wird der Stahl. Durch Zusatz von Salzen, z. B. Salpeter, welche die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers erhöhen, vermehrt man die Härte, sowie auch durch Säuren und Quecksilber. Durch letzteres wird er fast so hart wie weißes Roheisen (glashart). Geringere Grade der Härtung geben fettige Substanzen (Oel, Talg, Wachs, Seife rc.), welche die Wärme weniger leiten. In denselben härtet man auch Gegenstände von ungleichen Dimensionen, z. B. mit scharfer Schneide, welche leicht Härterisse (Härteborsten) erhalten. Das anzuwendende Härtemittel richtet sich nach der Natur des Stahls und dem Zweck seiner Benutzung. So härtet man z. B. Feilen in salpeterhaltigem oder schwach angesäuertem Wasser; blanke Waffen, Messerschmiedewaaren in fettigen Flüssigkeiten; Federn, Sensen rc. in lauem Wasser oder geschmolzenem Talg. Das Härten der Damascenerklingen soll dadurch geschehen, daß man sie glühend an ein Rad bindet, welches schnell umgedreht wird.

Das Anlassen des harten Stahls bis zum Hervortreten der gewünschten Anlauffarbe geschieht entweder in offenen Feuern oder dadurch, daß man den Gegenstand auf eine gegossene eiserne Platte legt und diese bis zu der erforderlichen Temperatur erhitzt. Gegenstände, welche nur an einem Theil ihres Körpers hart sein müssen, werden wohl so gehärtet, daß man nur diesen Theil in der Härteflüssigkeit ablöscht und die im übrigen Theile noch bleibende Hitze benutzt, um die richtige Anlauffarbe an dem gehärteten Theile hervorzubringen.

Man taucht beim Anlassen den Stahl auch wohl in Bäder von leichtflüssigen Metalllegirungen, z. B. Blei und Zinn, welche nach dem Verhältniß ihrer Bestandtheile verschiedene genau bestimmte Temperaturen geben, ferner kochendes Leinöl für die Temperatur von 316° C., schmelzendes Blei mit 322° für noch etwas

weichere Gegenstände. Beim Abkühlen kommen die oben bezeichneten Anlauffarben wieder in verkehrter Ordnung zum Vorschein.

Verhalten des Stahls zu anderen Substanzen. Von schädlichem Einflusse auf die Eigenschaften des Stahls sind nachstehende Substanzen:

a) Schwefel veranlaßt Rothbruch, bewirkt aber, daß der Stahl bei niedriger Temperatur schweißt. Stahl ist für Schwefel etwas weniger empfindlich, als Stabeisen; in den besten Stahlsorten findet man zuweilen bis 0,012 Proc. Schwefel.

b) Phosphor findet sich nur selten im Stahl, und dann nur in den sprödesten Sorten, welche früher schweißen. Die geschätztesten Stahlsorten enthalten 0,01 bis 0,02 Phosphor.

c) Silicium wirkt nach Karsten in geringen Mengen, schon 0,05 Proc., schädlich auf die Festigkeit des Stahls ein, und zwar mehr als ein geringer Schwefel- und Phosphorgehalt. Nach Schafhäutl muß guter Stahl eine gewisse Menge Silicium aufnehmen, um beim Erhitzen und rascher Abkühlung gehörig hart zu werden. Derselbe schreibt diese Eigenschaft einer Kohlenkieselverbindung zu, welche das Rohmaterial in hinreichender Menge enthalten muß. Soll Cementstahl bereitet werden, so darf das dazu zu verwendende Stabeisen nur so weit und in der Weise verfrischt sein, daß die genannte Verbindung nicht ganz zerstört wird. Das Danemoraeisen ist zur Cementstahlbereitung sehr geeignet und hat dies nach Schafhäutl darin seinen Grund, daß dieses nach der raschfrischenden Wallonschmiede dargestellte Eisen diese Kohlenkieselverbindung in hinreichender Menge enthält, dieselbe aber verliert, wenn das Stabeisen nach einer anderen Methode verfrischt wird (S. 297). Schafhäutl hat im besten englischen Gußstahl 0,52 Kiesel, 1,92 Mangan, 0,93 Arsen, 0,12 Antimon, 1,00 Schwefel, 0,18 Stickstoff und 1,428 Proc. Kohlenstoff gefunden. Nach neueren Erfahrungen macht aber ein Siliciumgehalt den Stahl in der Kälte weniger fest, in der Hitze weicher und schwieriger zu schweißen. Weichere Stahlsorten können eher einen geringen Siliciumgehalt besitzen, als härtere, welche dadurch nach dem Härten spröde werden.

d) Kupfer scheint schon in sehr geringen Mengen Rothbruch zu erzeugen, weshalb man in Schweden zur Darstellung des Cementstahlstabeisens alle diejenigen Roheisensorten vermeidet, welche aus Kupferkies enthaltenden Magneteisensteinen erblasen sind (S. 118). Während Schmiedeeisen bei 0,5 Proc. Kupfergehalt nur Spuren von Rothbruch zeigt, so ist Stahl mit einem solchen Gehalt ganz untauglich. Eggertz fand in Stahlsorten bis 0,2 Proc. Kupfer. Stengel hat einige Rohstahlarten auf ihren Gehalt an Silicium, Schwefel und Kupfer geprüft und gefunden, daß gute Stahlsorten oft Schwefel enthalten, die minderen Sorten nebenbei meist einen Kupfergehalt besitzen. Die Analysen sind folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Silicium.....	0,115	—	0,062	0,163	0,144	0,077
Schwefel.....	0,002	0,028	0,002	0,008	0,011	0,006
Kupfer......	—	0,02	0,39	0,27	0,40	0,36

1) Rohstahl von Eisenerz in Steyermark, höchst zähe und hart, vorzüglich gut zu Sensen. 2) Brescianstahl aus der Paal bei Murau; ausgezeichnet. 3) Rohstahl von Oberhunden bei Lohe. 4) und 5) Desgleichen von Lohe bei Siegen. 6) Rohstahl von manganreichem Salchendörfer Brauneisenstein.

Gewisse Substanzen sollen die Güte des Stahls vermehren, namentlich Aluminium, Chrom, Nickel, Silber, Rhodium rc.; die Angaben hierüber sind jedoch zum Theil widerstreitend und es ist wahrscheinlich, daß nicht die geringen, durch die Analyse häufig gar nicht nachzuweisenden Beimengungen, sondern allein das Umschmelzen die Qualität des Stahls verbessert, wobei jene Metalle zur Abscheidung schädlicher Stoffe beitragen können. Nur beim Wolfram und neuerdings auch beim Titan hat man gefunden, daß diese in den Stahl gehen und ihm, namentlich ersteres ein feineres Korn, fast muschligen Bruch, bei größerer Härte und Festigkeit ertheilen. Nach Caron läßt sich durch Zusatz von reducirtem Wolframerz zum Gußstahl eine bedeutende Verbesserung aller Stahlarten erzielen, namentlich des weichsten Stahls, ohne daß die Gestehungskosten dadurch bedeutend erhöht werden. Nach Sauerwein enthielt ein harter Wolframstahl aus Döhlen bei Dresden 4,75, ein weicher 0,9 Proc. Wolfram. Ob ein Stickstoffgehalt in den Stahl eingeht, wie von Fremy, Binks u. A. behauptet worden, ist den angestellten Analysen zufolge zweifelhaft, sogar unwahrscheinlich, dagegen scheint der Stickstoff bei der Stahlerzeugung als Cyanbilder, somit als kohlendes Agens eine Hauptrolle zu spielen.

Mangan tritt in mehrfacher Hinsicht als verbesserndes Mittel bei der Stahlbereitung auf, und zwar besteht sein Haupteinfluß indirect darin, daß dasselbe aus dem Stahl schädliche Beimengungen (Schwefel, Silicium rc.) aufnimmt, wegen seiner leichten Oxydirbarkeit beim Stahlfrischen den Proceß in die Länge zieht (S. 278), so daß man fremde Stoffe abscheiden und den Proceß unterbrechen kann, wenn eine hinreichende Menge Kohlenstoff entfernt, ferner dünnflüssige, wenig oxydirende Schlacken erzeugt, welche beim Frischen des Stahls in Heerden und Flammöfen den Kohlenstoff gegen Oxydation schützen. Auch scheint ein geringer Mangangehalt (etwa 0,005) im Stahl selbst dadurch günstig zu wirken, daß derselbe freien Kohlenstoff (Graphit) bindet und dadurch den härteren Stahl fester und schweißbarer macht.

Kennzeichen für die Stahlsorten. Die beim Stabeisen vorkommenden Erscheinungen des Rothbruches, Kaltbruches, Rohbruches und Faulbruches werden auch beim Stahl mehr oder weniger beobachtet.

Guter Stahl nimmt bei ganz feinem, gleichmäßigem Korne und gleichmäßiger Farbe durch Ablöschen die größte und gleichmäßigste Härte an und erhält auf dem Bruche eine Rose, verliert beim höchsten Anlaufgrade am wenigsten von seiner Härte und läßt sich, ohne Brüche und Risse zu erhalten, beim Schmieden am besten schweißen.

Rothbruch kommt nicht selten vor, wird hauptsächlich von Schwefel und Kupfer veranlaßt und ist ein sehr gefährlicher Feind. Bei einem geringen Grad von Rothbruch fühlen sich, wenn man den Stahlstab

in der Rothglühhitze zu einer dünnen Schiene ausreckt und dann sogleich in kaltes Wasser wirft, die Kanten der gehärteten Schiene rauh an, sind dunkel und zeigen unter der Loupe viel feine Risse mit eingeschlossenem Glühspan. Bei gutem Stahl sind die Kanten glatt, ohne Risse und blank.

Kaltbruch durch Phosphor veranlaßt kommt nur selten vor, weil man das aus phosphorhaltigen Erzen erzeugte Roheisen wohl kaum zur Stahlbereitung nimmt. In Folge starken Rohbruches oder kalten Bearbeitens kann der Stahl in der Kälte spröde werden.

Rohbruch in Folge eines Gehalts an Roh- oder Schmiedeeisen ist sehr gewöhnlich im Rohstahl, läßt sich aber durchs Gärben beseitigen. Er ist die Folge einer ungleichmäßigen Vertheilung des Kohlenstoffs und äußert sich hauptsächlich durch ungleichartige Textur.

Faulbruch, von eingemengter Frischschlacke oder oxydirtem Eisen herrührend, kommt seltener vor und ist gewöhnlich die Folge eines schlechten Schweißens und Ganzmachens unter dem Hammer. Bei Darstellung des Rohstahls ist die vollständige Abscheidung der Frischschlacke eine Bedingung des Gelingens der Rohstahlerzeugung und eingemengtes oxydirtes Eisen wird durch den Kohlenstoff des Stahls beim Erhitzen oxydirt. Puddelstahl wird leichter faulbrüchig, als Rohstahl, weil er aus einer großen Schlackenmenge hervorgeht.

Stahlerzeugungsmethoden. Es giebt nach Vorstehendem hauptsächlich zwei Methoden der Stahlerzeugung, die des Rohstahls aus Roheisen in Heerden, Puddel- und Bessemeröfen und die des Cementstahls aus Stabeisen.

Die vorzüglichsten Hauptgruppen der Stahldarstellung in Heerden haben sich in die Nähe sehr reiner leichtflüssiger Eisenerze gelegt und arbeiten mit meist theuren Holzkohlen, von deren zu acquirirender Menge die gewöhnlich beschränkte Größe der Production abhängt (Steyermark, Kärnthen, Siegen, Thüringen ꝛc.). Seit Erfindung der Puddelstahldarstellung, womit die Anwendung von rohem Brennmaterial verbunden ist, hat die Stahlbereitung aus Roheisen an Ausdehnung gewonnen, neuerdings auch die des Bessemerstahls. In England hauptsächlich gebräuchlich und von dort aus in andere Länder übergegangen ist die Darstellung des Stahls aus Stabeisen, wobei man in der Größe der Production durch das Brennmaterial nicht beschränkt ist und bei dem Erforderniße eines ausgezeichneten Eisens die besten, allerdings auch theuersten Stahlsorten erzielt.

Die Darstellung des Stahls direct aus Erzen in Heerdöfen oder kleinen Schachtöfen (Stücköfen) ist kaum wohl noch in Anwendung und sehr unvollkommen, weil das Product bei einem bedeutenden Eisenverlust sehr ungleichartig ausfällt. Derartigen Heerdstahl nennt man Wolfsstahl, solchen aus Stück- oder Blauöfen Blase- oder Osemundstahl. Hierher gehört auch der bereits erwähnte Chenot'sche Stahl (S. 369).

Stahlerzeugung aus Roheisen. — Theorie. Die Darstellung des Stahls aus dem Roheisen geschieht durch einen Oxydationsproceß (Frischproceß) in Heerden, Flammöfen oder Gefäßöfen, welcher früher, als bei der Stabeisenbereitung unterbrochen werden muß, damit die zur Stahlbildung erforderliche Kohlenstoffmenge beim Eisen bleibt. Die Oxydation des Kohlenstoffs geschieht weniger direct durch den Sauerstoff der Luft, als durch eisenoxydulreiche Schlacken.

Je nach der Beschaffenheit des Roheisens ist dieser Proceß mehr oder weniger schwierig auszuführen und der Erfolg desselben hauptsächlich von der Geschicklichkeit und Uebung der Arbeiter abhängig.

A. Stahlbereitung in Heerden. Diese Methode kommt hauptsächlich in Anwendung, wenn bei billigen Holzkohlen ein reineres Roheisen zur Disposition steht. Man erhält alsdann ein Product von vorzüglicher Qualität, welches durch Gärben oder Umschmelzen noch homogener gemacht wird. Die Qualität des aus Cementstahl dargestellten englischen Gußstahls erreicht die des Heerdstahls (Roh-, Schmelz-, natürlicher Stahl) meist nicht. Auch verschwindet diese theure Methode immer mehr gegenüber der Concurrenz, welche derselben das Cementiren und namentlich das Stahlpuddeln machen. Die dabei vorkommenden Modificationen werden hauptsächlich durch die Beschaffenheit des Roheisens bedingt.

Verhalten der Roheisenarten beim Heerdfrischen. Die verschiedenen Roheisenarten verhalten sich beim Stahlfrischen in folgender Weise:

a) Graues rohschmelziges Roheisen von leichtflüssiger Beschickung verwandelt sich schwieriger in Stahl, indem dasselbe dünn einschmilzt, dann erst allmälig und meist nur durch Zusatz von gaarenden Zuschlägen, seltener von Stabeisen oder fertig gebildetem Stahl in eine breiartige Masse übergeht und dann erst gaar wird. Der Rohstahl bedarf einer sorgfältigen Bearbeitung beim Ausschweißen und Schmieden, weshalb für ein Rohstahlfeuer meist ein Hammer vorhanden sein muß. Aus strengflüssiger Beschickung erblasenes graues Roheisen läßt sich nur schwierig zu Rohstahl verfrischen und liefert meist ein tadelhaftes Product.

b) Weißes rohschmelziges Roheisen, Spiegeleisen, wird ähnlich wie graues Roheisen beim Einschmelzen dünnflüssig, verdickt sich dann aber schnell ohne gaarende Zuschläge allein durch den Windstrom, frischt schneller und giebt einen gleichartigen Stahl. Man erzeugt das Spiegeleisen oft absichtlich aus manganhaltigen Spath- und Brauneisensteinen (Stahlerzen), weil ein Mangangehalt dieses sogenannten Rohstahleisens günstig bei der Stahlbereitung wirkt (S. 376).

c) Weißes gaarschmelziges Roheisen, luckige und blumige Flossen, mit geringem Kohlenstoffgehalt. Dieselben werden beim Einschmelzen teigartig, gehen rasch in Stahl über und erfordern bei der Verarbeitung weniger Geschicklichkeit der Arbeiter, als eine dem Kohlenstoffgehalt entsprechende richtige Stärke des Windstromes, damit statt Stahl nicht Stabeisen dargestellt wird. Dies geschieht am leichtesten bei den kohlenstoffarmen kleinluckigen Flossen; besser geeignet zur Stahlbereitung sind die kohlenstoffreicheren blumigen Flossen oder die luckigen in Verbindung mit Spiegeleisen.

Zuschläge. Als solche verwendet man im Wesentlichen dieselben, wie beim Eisenfrischen, Gaarschlacken

oder Hammerschlag beim Gaaren; Rohschlacken, Thon oder Quarz zur Wirkung auf Rohgang; als reinigende Mittel oder zum Flüssigmachen der Schlacke das Schafhäutl'sche Pulver oder Kochsalz oder Braunstein, letzteren seltener beim Heerdfrischen, als beim Puddeln.

Frischverfahren. Es finden beim Stahlfrischen dieselben chemischen Vorgänge als beim Stabeisenfrischen (S. 281) Statt, nur darf die Abscheidung des Kohlenstoffs nicht zu weit getrieben werden, was man bei folgenden Abweichungen im Vergleich zum Stabeisenfrischen erreicht: die Frischheerde (Rohstahlfeuer) sind flacher bei stechender tiefer liegender Form, wobei der mit schwächerer Pressung angewandte Wind direct auf die Masse im Heerde gaarend wirkt, weil sie nicht, wie bei der Stabeisenbereitung, zur Verminderung der Kohlung aufgebrochen und über den Wind gebracht wird, sondern unter einer Decke von dünnflüssiger, am besten manganhaltiger Schlacke auf dem Frischboden bleibt. Dies ermöglicht man dadurch, daß man die Gänze in kleinen Partien (Heißen, Heizen) gaarend einschmilzt, daß wenn dieselben auf den Frischboden gelangen, sie bereits soweit entkohlt sind, daß es nur noch einer Entfernung von wenig Kohlenstoff durch den Einfluß der schwächer gepreßten Gebläseluft bedarf. Man verbraucht beim Stahlfrischen fast doppelt so viel Kohlen und $1\frac{1}{2}$ mal mehr Arbeitsschichten, als beim Stabeisenfrischen. Die eingesetzten Heißen schmelzen in den Heerd, lösen die unmittelbar unter ihnen befindliche Masse auf, das Aufgelöste bleibt einige Zeit in dünnflüssigem Zustande, dann fängt es an zu gerinnen und die Verdickung nimmt allmälig so zu, daß sich die Eisenmasse mit dem Schlackenspieß so anfühlen läßt, als ob in einem Gefäß voll weicher Butter gerührt würde. Dann wird die Masse härter und läßt sich zuletzt wie eine sehr compacte teigige Masse anfühlen, welche man ausreckt und dann durch Gärben oder Umschmelzen gleichartig macht. Die im Rohstahl enthaltene geringe Schlackenmenge läßt sich bei den Schweiß- und Schmiedearbeiten völlig beseitigen. Die Stahlluppe nennt man Schrei, Dachel oder Cotta und den Ansatz am Schlackenspieße, welcher die Gaare andeutet, Frischvogel.

Die Beschaffenheit des Roheisens veranlaßt verschiedene Frischmethoden, je nachdem dasselbe nach dem Einschmelzen gleich zu Stahl gerinnt (luckige und blumige Flossen), oder nach einiger Zeit ohne gaarende Zuschläge (Spiegeleisen) oder bei Anwendung solcher Zuschläge (graues und halbirtes Roheisen). Es müssen danach auch die Dimensionen des Rohstahlfeuers und namentlich das Stechen der Form, Windpressung und Windmenge modificirt werden.

Die Rohstahlfeuer unterscheiden sich von den gewöhnlichen Frischfeuern hauptsächlich dadurch, daß dieselben statt eines eisernen Bodens einen solchen aus Sandstein oder aus feuerfesten Steinen haben und auf allen Seiten von Eisenplatten umschlossen sind. Die Vorderseite besteht gewöhnlich nicht aus einem einzigen gegossenen Zacken, sondern ist aus auf einander gelegten Roheisenplatten gebildet. Gichtzacken und Hinterzacken giebt man, letzterem etwas mehr als ersterem, gewöhnlich eine Neigung aus dem Feuer, um die Stahlluppe (Schrei) leichter aus dem Heerd heben zu können. Der Formzacken dagegen neigt sich gewöhnlich einige Zoll in den Heerd, je nachdem das Gebläse mehr oder weniger Wind liefert. Dadurch wird der Wind mehr gegen den Gichtzacken zu in den Heerd gebracht, indem die Mündung der Form dem Gichtzacken näher rückt und vor diesem die Flamme ausströmt. Bei geradem Stande des Formzackens schmilzt derselbe leicht weg, weil die Hitze am Heerdboden zu stark auf ihn wirkt, und der sich in den Kohlen brechende Windstrom stößt zu sehr gegen den Formzacken und geht dann vor der Form aus dem Heerde. Wenn der Wind die Kohlen vor der Form in die Höhe treibt, so hat der Formzacken eine zu geringe Neigung erhalten.

Der Boden des Heerdes liegt gewöhnlich horizontal; bei leichtgaarendem Roheisen giebt man ihm eine geringe Neigung gegen die Gicht, im entgegengesetzten Falle nach dem Formzacken zu. Bei zu langsamem Gaaren läßt man den Formzacken mit dem Hinterzacken einen stumpfen Winkel bilden, bei zu schnellem Gaaren einen spitzen Winkel.

Weit mehr wirksam zur Regulirung des Feuers als die Neigung der Zacken ist die Entfernung der Form vom Boden, sowie ihre Lage und Neigung in den Heerd. Man legt sie bei leicht gaarendem Eisen etwas höher, als bei schwerer gaarendem. Ein stärkeres Stechen der Form, als das von 2 bis 3 Grad, befördert den Gaargang, ein geringeres den Rohgang. Die Düsen erhalten eine Neigung von gewöhnlich 15 bis 20°. Man legt sie meist $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Zoll in der Form, welche 4 bis 5 Zoll in den Heerd hineinragt, zurück; liegen sie zu weit zurück, so stößt sich der Wind an der Form und geht nicht richtig und mit gehöriger Stärke in den Heerd, die Form versetzt sich mit Schlacke und brennt leicht weg. Die Form erhält eine Neigung nach der Vorderseite des Heerdes, um hier, wo am schwierigsten zu arbeiten ist, die gehörige Hitze zu erhalten. Dadurch, daß man der Formmündung ein Obermaul giebt, d. h. ihren oberen Theil um etwa eine Linie über den unteren Rand hervorragen läßt, erreicht man, daß der Wind etwas weniger nach oben in die Kohlen bläst, wodurch an diesen gespart wird.

So wie beim Stabeisenfrischen, kommen auch bei diesem Processe zwei Zustände während der Arbeit vor, welche man mit Rohgang und Gaargang bezeichnet. Bei gaarem Gange werden die eingeschmolzenen Heißen nicht zu rasch gaar, die im Heerde befindliche Masse fühlt sich mit dem Spett eben, mehr oder weniger hart bis schlüpfrig, aber nicht klebrig an und ein geholter Frischvogel ist weiß, und es wird immer die gehörige Menge von dem bereits gebildeten Schrei wieder flüssig. Der Frischvogel ist sehr weiß. Bei sehr gaarem Gange werden die Heißen nach dem Einschmelzen zu schnell gaar, wodurch ein zu ungleichartiger Stahl entsteht. Man beseitigt diesen Gang, welcher durch ein zu langsames Einschmelzen des Roheisens herbeigeführt wird, durch Beschleunigung desselben mittelst verstärkten Windes, Ablassen der Schlacken, Zusatz von Rohschlacken oder Quarz, Wassergießen 2c. Bei sehr rohem Gange geht das Gaaren sehr langsam, die Heißen fühlen sich nach dem Gaarwerden nicht zähe, sondern bloß weich,

klebrig an und der Frischvogel ist rothglühend. Man wirkt alsdann dem Rohgang entgegen durch Verzögerung des Einschmelzens, Schwächung des Windes, Hinzufügen gaarender Zuschläge, Anwendung kleinerer Hitzen unter öfterem Ablassen der rohen Schlacken ꝛc. Bei einem zu rohen Gange wird die Bildung des Schreies verzögert und der Stahl ungleichartig.

Frischmethoden. Es lassen sich folgende Rohstahlfrischmethoden unterscheiden:

a) Verarbeitung von grauem rohschmelzigen Roheisen. Verfahren in Norddeutschland (Westphalen, Schlesien, Harz, Frankreich ꝛc.), Rivois'scher Proceß.

b) Verarbeitung von weißem rohschmelzigen Roheisen, Spiegeleisen, im westlichen Deutschland, hauptsächlich im Siegenschen, auf einigen schwedischen und französischen Hütten.

c) Verarbeitung von weißem gaarschmelzigen Roheisen, luckigen und blumigen Flossen, die man entweder ohne Weiteres verfrischt (steyerische Methode) oder vorher durch Hartzerrennen und Braten vorbereitet (kärnthner und paaler Methode).

Das Abweichende in den drei Methoden ist in der Verschiedenheit des darzustellenden Rohstahls, des zu verfrischenden Roheisens und mehr oder weniger in örtlichen Gewohnheiten begründet. Die steyerische Methode ist die einfachste und verbreitetste; die kärnthner und paaler Methode sind nahe verwandt, letztere ist jedoch viel umständlicher und kostspieliger, deshalb wenig im Gebrauch, liefert aber ein vorzügliches Product.

Producte. Als Producte erhält man beim Rohstahlfrischen:

1) Rohstahl, Kohlenstoffeisen, zuweilen mit geringen Mengen von Silicium, Aluminium, Mangan, Silber, Nickel, Kobalt, Chrom, Wolfram, Schwefel, Phosphor, Arsen.

Zusammensetzung von Rohstahlsorten:

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Kupfer.	Aluminium.
1)	1,1290	—	Spur	Spur	—
2)	1,1308	—	Spur	—	—
3)	0,9736	0,5089	Spur	—	—
4)	1,9360		Spur	—	—
5)	1,6980	0,0383	Spur	0,3789	—
6)	1,7199	Spur	Spur	Spur	—
7)	1,4407	Spur	Spur	Spur	—
8)	0,9851	—	Spur	—	—
9)	1,3435	Spur	Spur	—	—
10)	1,5700	0,0200	Spur	—	0,010
11)	nicht best.	0,062	0,002	0,39	—
12)	nicht best.	0,163	0,008	0,27	—
13)	nicht best.	0,144	0,011	0,40	—
14)	nicht best.	0,047	0,006	0,36	—
15)	2,44	0,20	—	—	—
16)	1,58	—	—	—	—

1) und 2) Steyerischer Edelstahl nach Karsten. 3) Steyerischer Stahl aus steyerischen Flossen nach Siegener Methode auf der Lohhütte gefrischt, nach Demselben. 4) Brescianstahl aus der Paal in Oesterreich nach Karsten. 5) bis 7) Edelstahl von Siegen nach Karsten. 8) bis 9) Edelstahl von Lohe nach Karsten. 10) Frischstahl von Sollinger Hütte nach Lampadius. 11) Von Oberhunden bei Lohe nach Stengel. 12) Desgl. von Lohe, sehr gute Qualität, nach Demselben. 13) und 14) Desgl. aus verschiedenen Eisensteinen. 15) und 16) Harter und weicher Rohstahl von Reichraming nach v. Ferstl, in ersterem unter dem Kohlenstoff 0,24, in letzterem 0,11 Proc. Graphit.

2) Rohstahlschlacken, von ähnlicher Zusammensetzung, wie die Eisenfrischschlacken:

	Kieselsäure.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Kalkerde.	Magnesia.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Kohle.
1)	23,0	45,0	29,0	2,0	1,0	1,0	—	—
2)	19,0	51,5	10,5	17,0	1,0	1,0	—	—
3)	8,0	80,0	3,5	7,0	0,5	0,5	—	—
4)	29,3	40,4	10,0	14,3	1,0	1,0	—	—
5)	21,0	70,2	3,5	4,3	0,5	0,5	—	—
6)	19,0	64,8	12,6	1,8	0,4	—	—	—
7)	19,10	69,92	3,80	—	—	1,25	4,15	1,41
8)	13,30	76,80	1,70		4,90	2,10	—	—
9)	9,20	84,40	2,30	1,40	3,0	1,90	—	—
10)	24,50	58,00	10,25	4,50	Spur	2,00	0,75	—
11)	28,80	50,70	9,75	5,25	Spur	4,50	1,00	—
12)	29,25	54,00	9,00	3,75	3,75	3,00	1,00	—
13)	23,00	54,50	10,00	4,50	Spur	7,25	0,75	—

1) Von Allevard, beim Einschmelzen erfolgt, nach Berthier. 2) und 3) Desgleichen während des Frischens gefallen. 4) und 5) Von Rives-de-Gier bei St. Etienne nach Berthier. 6) Von Müsen nach Demselben. 7) Von Sollinger Hütte nach Lampadius. 8) und 9) Von Schisbyttan aus verschiedenen Perioden des Frischens, nach Fellin. 10) bis 13) Aus verschiedenen Perioden des Rivoisprocesses nach Lan.

3) Glühspan und Rohstahlfeuergase von gleicher oder ähnlicher Beschaffenheit wie beim Eisenfrischen.

Erste Methode. Verarbeitung von rohschmelzigem grauen Roheisen.

Dieses Verfahren wird unter Anderem in Westphalen, Oberschlesien und am Harze ausgeführt. Beim Einschmelzen des gewöhnlich manganarmen und mehr oder weniger siliciumreichen grauen oder halbirten Roheisens scheidet sich der größte Theil des Siliciums als Kieselsäure in den Schlacken ab, der Graphit geht in chemisch gebundenen Kohlenstoff über und letzterer wird hauptsächlich unter dem Winde durch längere Einwirkung von Gaarschlacken hinreichend entfernt. Ist das Roheisen sehr grau, wie das nach der Rivois'schen Methode im Isèredepartement behandelte, so muß dasselbe durch Einschmelzen bei starkem Winde und gaarer Schlacke erst gefeint werden, bevor das eigentliche Frischen mit Gaarschlacken beginnt.

Ein oberschlesisches Rohstahlfeuer unter-

scheidet sich von einem gewöhnlichen Frischfeuer dadurch, daß dasselbe auf allen Seiten von Eisenplatten umschlossen ist und statt eines eisernen Bodens einen solchen aus Sandstein oder aus feuerfesten Steinen hergestellten Boden hat. Der Formzacken hat bei 11 Zoll Länge 12° Neigung aus dem Heerde; der Gichtzacken (Wiederblase) bei 1 Fuß 10 Zoll Höhe 3° Neigung aus dem Heerde, der Hinterzacken desgleichen. Im Vorderzacken befindet sich das 4 Zoll weite Schlackenloch, oberhalb dessen der Formzacken durch 5 gußeiserne Plattenstücke noch 10 Zoll erhöhet wird. Das von den Platten umschlossene Feuer hat am Boden 2 Fuß 2 Zoll, oben 1 Fuß 11 Zoll Länge, 1 Fuß 11 Zoll Breite und eine Tiefe von 7 Zoll von der Form bis zum Boden. Die Form hat 7 bis 12° Neigung in den Heerd.

Zur Königshütte am Harze besteht die Vorderseite des Feuers aus 4 auf einander gelegten, etwa 3 bis 4 Quadratzoll starken Eisenstäben, bis zur Höhe der Essenplatten aufgeführt, während der Hinterzacken nur $3\frac{1}{2}$ Zoll hoch ist und dessen bis zur Esse fehlende Größe durch aufgestürztes Gestübbe gebildet ist. Das Feuer ist 2 Fuß 10 Zoll lang, 2 Fuß 2 Zoll breit und von der Form bis zum Boden $5\frac{1}{2}$ Zoll tief. Die Form ragt bei einem Fallen von 14° an $3\frac{1}{2}$ Zoll weit in solcher Richtung ins Feuer, daß der Wind genau die Mitte desselben und beim Abprallen mehr die Vorderseite als die übrigen Seiten des Heerdes trifft. Den Wind liefern zwei hölzerne Bälge, deren runde $\frac{3}{4}$ Zoll weite Düse $1\frac{5}{8}$ Zoll von der Formmündung zurückliegt.

Während man in Oberschlesien und Westphalen graues Roheisen verarbeitet, wird nach derselben Methode am Harze weißes, aus Braun- und Spatheisensteinen erblasenes Roheisen mit geringem Schwefelgehalt von Gittelde verfrischt, und zwar in zwei Arten, von denen die eine eine kleinförnige Textur und geringen Glanz, die andere ein strahlig blättriges, oft spiegelflächiges, krystallinisches Gefüge mit silberweißer Farbe und starkem Glanze hat. Letztere Sorte liefert den besten Stahl.

Das Verfahren beim Frischen besteht darin, daß man etwa 25 Pfd. Roheisenstücke (Heißen) an der Gicht zwischen Holzkohlen vorwärmt, dann mit etwas Hammerschlacke allmälig niederschmilzt und den Wind sehr tief führt und schnell bläst, so daß die Kohlen hohlgehen. Nachdem das Eisen flüssig niedergeschmolzen ist, schwächt man den Wind und rührt das Eisen mit etwas Hammerschlacke einige Zeit um, bis dasselbe Breiconsistenz angenommen hat. Auf diese Weise werden mehrmals einige 30 Pfd. schwere Stücke herunter geschmolzen und bei verstärktem Gebläse das Eisen unter Umrühren und Auffochen zur Gaare gebracht. Ist diese so weit vorgeschritten, daß man die am Boden gebildeten Kuchen nicht mehr mit der Brechstange durchstechen kann, so setzt man auf die angegebene Weise noch mehrere Mal Roheisenstücke nach, rührt um und macht zur Erlangung eines gleichmäßigen Stahls die im Heerde befindliche Masse immer wieder flüssig. Sobald die Masse hart wird und sich an die Brechstange eine weiße gaare Eisenschale (Vogel) ansetzt, ist die Stahlbildung vollendet, man stellt das Gebläse ab, schiebt die Kohlen zurück, bricht den Stahlklumpen (Schrei) aus, bringt ihn unter den Hammer, zerschrotet ihn in mehrere Stücke, 6 bis 8 Schirbel, und schmiedet dieselben zu etwa $\frac{5}{8}$-zölligen Quadratstäben aus, indem man sie während des Einschmelzens der Charge ausheizt. Unterbricht man den Proceß früher als oben angegeben und läßt die gaar werdende Masse aus dem Stichloch ab, so erfolgt ein Product, sogenannter Willer- oder Wilderstahl, welcher, ohne Geschmeidigkeit und Schweißbarkeit, sehr hart ist und sich zu den Zieheisen der Drahthütten vorzüglich eignet.

In Steyermark wird das graue Roheisen vor dem Frischen in einem geschlossenen Heerd mit Vorglühraum weiß gemacht und in der Grafschaft Mark setzt man zur Beförderung des Gaarens altes Schmiedeeisen (gaaren Schraat) zu, wobei aber ein ungleichartiger Stahl resultirt (Schraatschmiederei).

In Westphalen und Oberschlesien erfolgen von 3 Ctnr. ordinairem Roheisen 2 Ctnr., aus 7 Ctnr. besserem Roheisen 5 Ctnr. und bei sehr gutem Roheisen aus 4 Ctnr. 3 Ctnr. Rohstahl. Auf 1 Ctnr. davon gehen bis 40 Cubikfuß Holzkohlen.

Zu Königshütte am Harze schmilzt man zu jedem Schrei 2 bis $2\frac{1}{2}$ Ctnr. Roheisen ein. Auf 100 Pfd. davon erfolgen gegen 77 Pfd. Rohstahl und auf 100 Pfd. von letzterem verbraucht man 28 bis 29 Cubikfuß Holzkohlen. Der Rohstahl wird zu Stäben von $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Quadratzoll ausgereckt und entweder in diesem Zustande in den Handel gebracht oder zuvor zu geringeren Dimensionen ausgereckt, gereckter Rohstahl, oder raffinirt. Zu letzterem Zwecke wird der Rohstahl unter einem Schwanzhammer geplättet, d. h. zu Stücken von 2 Zoll Breite, $\frac{3}{8}$ Zoll Stärke und etwa $2\frac{1}{2}$ Fuß Länge unter Anwendung von Dunkelrothglühhitze ausgeschmiedet. 16 solcher, zu einem Packete formirter Stücke werden mittelst einer Zange in einem Zainfeuer schweißwarm gemacht und unter dem Schwanzhammer ausgeschmiedet. Nach dem Ausschweißen des ganzen Packetes wird es im Mittel eingehauen, beide Enden über einander gelegt und nochmals zusammengeschweißt, so daß die aus diesem zweiten vereinigten Packete ausgereckten Stäbe von 64 Lamellen des ursprünglich zusammengelegten Rohstahls abstammen. Dieses einfach raffinirte Stahlstück wird nach der Durchschrotung und wieder stattgefundenen Ausschweißung nochmals eingehauen, über einander gelegt und ausgereckt und auf diese Weise ein aus 128 Lamellen zusammengesetztes Product gebildet, sogenannter doppelt raffinirter Stahl.

Der Erfolg dieser Operationen hängt ganz besonders von einer guten Schweißung ab und man wendet, um eine solche zu erreichen, fichtene Kohlen von bester Beschaffenheit an, da erfahrungsmäßig bei harten Kohlen zwar eine Ersparung an Brennmaterial stattfindet, aber der Stahl an Güte bedeutend verliert. Je nach dem Zwecke, zu welchem der Stahl verwendet werden soll, wird derselbe zu verschiedenen Dimensionen ausgereckt und hat eine dem entsprechende Sortirung des Rohstahls nach dem Aeußern und dem Bruchansehen vor dem Raffiniren oder Gärben stattgefunden. Aus 100 Pfd. Rohstahl erfolgen 73 bis 75 Pfd. raffinirter Stahl.

Statt des Heerdstahls stellt man zu Königshütte seit einiger Zeit nur noch Puddelstahl dar, welcher unter einem Hammer gezängt und ausgewalzt wird.

Zweite Methode. Verarbeitung von Spiegeleisen. Beim Einschmelzen des kohlenstoff- und manganreichen, aber siliciumarmen Spiegeleisens wird ein Theil des Eisens und Mangans oxydirt und es erfolgt dann die Abscheidung des letzteren und die Verminderung des Kohlenstoffs auf dem Boden des Heerdes beim Durchrühren mit gaarenden Substanzen unter scharf stechendem Winde. Im Siegenschen, wo man derartiges Roheisen, aus Müsener Spatheisensteinen erblasen, verarbeitet, sind die Rohstahlfeuer in der Höhe des Formblattes von der Form nach der Gichtseite 2 Fuß 6 Zoll lang, von der Arbeitsseite bis zum Hinterzacken 2 Fuß 8 Zoll weit, die Formmündung vom Boden gewöhnlich $4^3/_4$ Zoll, bei zu gaarem Gange 5 bis $5^1/_2$ Zoll und bei einem zu rohen Gang $4^1/_2$ Zoll entfernt. Der Gichtzacken hat 1 Zoll, der Hinterzacken 2 Zoll Neigung aus dem Feuer, der Formzacken 3 bis 4 Zoll Neigung in den Heerd. Die Form ragt bei 2 bis 3° Neigung 5 Zoll in den Heerd; die Düse liegt bei 15 bis 20° Neigung $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Zoll von der Formmündung, welche 16 Linien lang und 7 Linien hoch ist und pro Minute 81 Cubikfuß Wind mit $1^3/_4$ Pfd. Pressung ausströmen läßt.

In diesem Heerde, dessen Sohle mit Hammerschlag bestreut ist und in welchen beim Abwärmen eine Schaufel voll Gaarschlacken geworfen wird, schmilzt man nach und nach 6 bis 7 Roheisenstücke (Heißen) in der Art ein, daß die vorhergehende immer einen gewissen Grad von Gaare erlangt hat, ehe die folgende eingesetzt wird. Wollte man die Heißen rascher oder auf einmal einschmelzen und dann das Ganze zur Gaare bringen, so würde letzteres sehr lange dauern, der Schrei sich zu weit im Heerde bis dicht an alle Zacken verbreiten und nicht ausgebrochen werden können, auch ein ungleichartiger, roher Stahl leicht erfolgen. Die erste Heiße, 30 bis 40 Pfd. schwer und aus weißem oder halbirtem Eisen (Nebeneisen) bestehend, wird bei kräftigem Wind eingeschmolzen, bleibt dann einige Zeit dünnflüssig, wird nach und nach dickflüssig und läßt sich zuletzt wie weiche Butter anfühlen, worauf man die gebildete Rohschlacke großentheils abläßt, so daß sie nur noch etwa $2^1/_2$ Zoll hoch im Heerde stehen bleibt. Spiegeleisen wendet man zur ersten Heiße nicht an, weil dieses langsamer zu Stahl zerrinnt und dadurch ein größerer Kohlenaufwand veranlaßt wird.

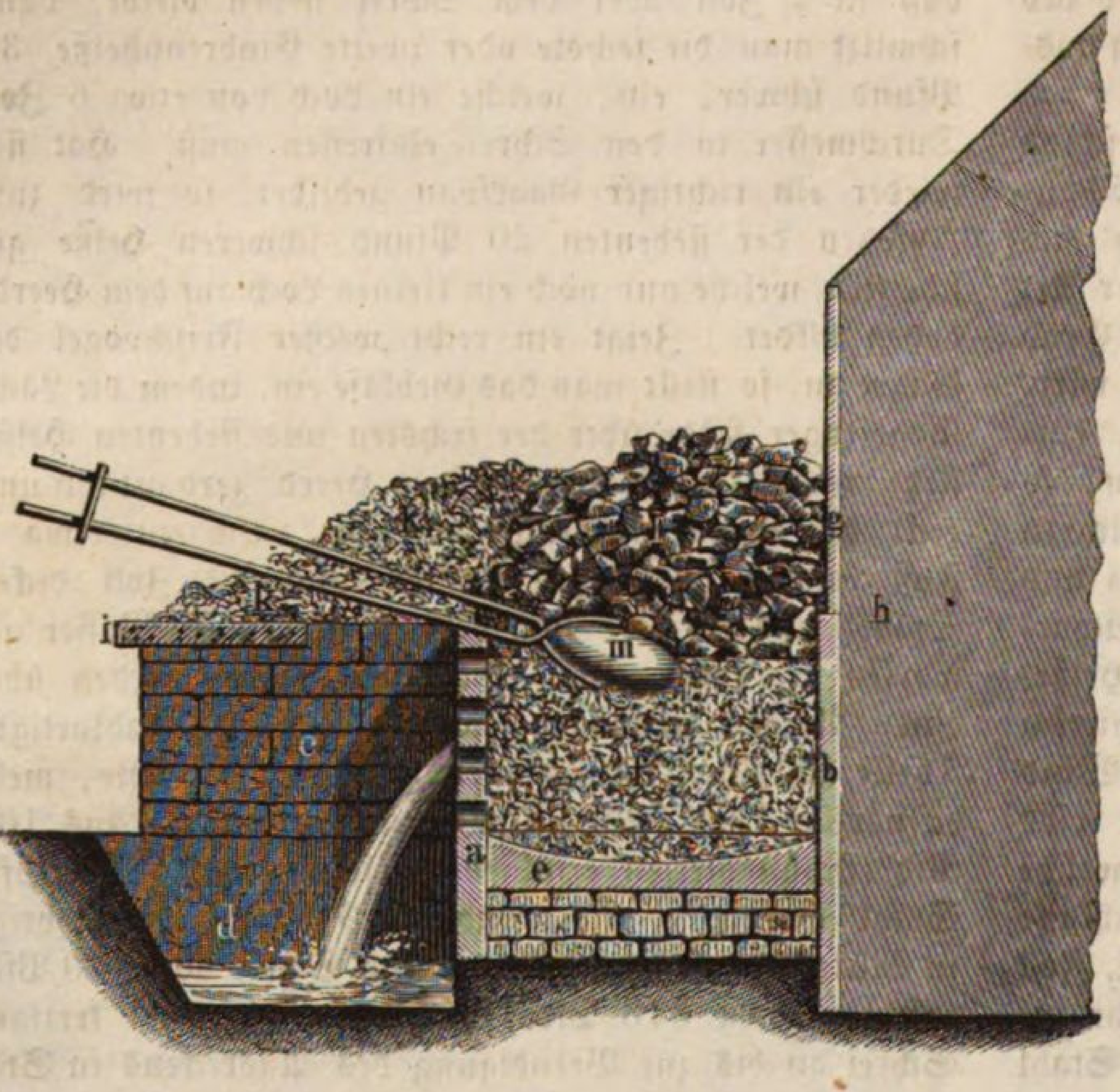
Man schmilzt nun die zweite Heiße von 70 bis 80 Pfd. Gewicht ein, welche zur Hälfte aus Spiegeleisen, zur Hälfte aus Nebeneisen besteht. Letzteres, aus Spath- und Brauneisensteinen erblasen, ist strahlig, dicht, weiß mit grauen Flecken, minder stahlartig, als das aus Spatheisensteinen allein erzeugte spiegelflächige Rohstahleisen (Spiegeleisen). Die erste Heiße wird durch die zweite wieder aufgelöst und nach etwa einer halben Stunde tritt das Gaarwerden der ganzen Masse wieder ein. Läßt sich die Masse wie weiche Butter anfühlen, so geht's gaar, wenn wie harte Butter, roh. Nachdem die Schlacke (Lacht) wieder wie vorhin abgelassen worden, schmilzt man die dritte, 65 bis 70 Pfd. schwere Spiegeleisen-Heiße nieder, wobei die im Heerde befindliche Masse in der Mitte flüssig werden muß. Nach Beginn des Gaarens sticht man Schlacke ab und treibt dasselbe weiter als früher, bis sich der Rand der Luppe hart und die Mitte sehr zähe anfühlen läßt. Die vierte Heiße, im Gewicht von 60 bis 65 Pfd., löst den Schrei nur in der Mitte auf und damit sie gehörig gaart, läßt man mehr Schlacke als vorher ab, wodurch der Schrei bei der kräftigeren und unmittelbar auf die heiße Flüssigkeit wirkenden Kohlengluth hitziger wird. Weil beim Ablassen von viel Schlacke die Flamme im Heerde heller wird und stärker auflodert, so nennt man das Ablassen fast sämmtlicher Lacht das Flammen. Man treibt die Gaare gewöhnlich so weit, daß sich ein weißglühender Gaarspan an dem Spieß festsetzt. Die fünfte Heiße (erste Einbrennheiße) nimmt man nur 40 bis 45 Pfund schwer, damit sie nicht zu tief in den Schrei einfrißt und nur in demselben eine Mulde von 8 bis 10 Zoll Durchmesser bildet. Man läßt sie so gaar werden, daß sie zähe und etwas steif ist und der Gaarspan (Frischvogel) beim Klopfen mit dem Spieß nicht in Stücke abfällt, sondern seine Form beibehält und weißglühend ist. Die Schlacke wird so weit abgelassen, daß sie 2 Zoll über dem Schrei stehen bleibt, dann schmilzt man die sechste oder zweite Einbrennheiße, 30 Pfund schwer, ein, welche ein Loch von etwa 6 Zoll Durchmesser in den Schrei einfressen muß. Hat sich wieder ein richtiger Gaarspan gebildet, so wird zum Ansetzen der siebenten 20 Pfund schweren Heiße geschritten, welche nur noch ein kleines Loch auf dem Heerdboden bildet. Zeigt ein recht weißer Frischvogel die Gaare an, so stellt man das Gebläse ein, indem die Lacht in geringer Höhe über der sechsten und siebenten Heiße steht, nimmt den Schrei aus dem Heerd, zerhaut ihn und reckt die einzelnen Stücke möglichst rasch zu etwa 7 Fuß langen, $1^1/_2$ Zoll breiten und $^5/_4$ Zoll dicken Stäben aus, welche noch heiß in fließendes Wasser geworfen werden. Die gehärteten Stäbe werden über einen Ambos geschlagen, wobei die harten stahlartigen Theile (Edelstahl) abspringen, während der feste, mehr eisenartige Theil (Mittelführ) nicht abspringt. Aus 100 Pfd. Rohstahleisen erfolgen vorschriftsmäßig 75 Pfd. Stahl, wovon $^2/_3$ und darüber in Edelstahl, das Uebrige in Mittelführ besteht. Aus einem Schrei von 400 Pfd. erfolgen etwa 318 Pfd. Stahl, so daß vom fertigen Schrei an bis zur Beendigung des Ausreckens in Stäben ein Abgang beim Schmieden von $20^1/_2$ Proc. stattfindet. Auf 100 Pfd. Stahl verbraucht man etwa 17 Cubikfuß Kohlen. Zur Bildung eines Schreies sind etwa 8 Stunden erforderlich. Die Erzeugung der Mittelführ in Folge einer zu starken Entziehung des Kohlenstoffs hat man dadurch vermindert und die Production an Edelstahl vermehrt, daß man die letzten Heißen etwas größer nimmt und sie weniger gaar macht, indem man die sauerstoffreiche Gaarschlacke großentheils entfernt.

Dritte Methode. Verschmelzen von weißem gaarschmelzigen Roheisen mit geringem Kohlenstoffgehalt (luckige und blumige Flossen). Es gehören hierher die steyerische, kärnth-

nerische und paalerische Rohstahlarbeit, darin verschieden, daß bei den beiden letzteren eine Vorbereitung des Roheisens stattfindet und in Folge dessen, allerdings mit größeren Kosten, ein Product von ausgezeichneter Qualität erzeugt wird. Die hierher gehörigen Roheisensorten, welche neben geringen Mengen von Mangan und Spuren von Silicium weniger Kohlenstoff enthalten und teigartig in Fluß kommen, verlieren schon beim Einschmelzen so viel Kohlenstoff, daß sie bei der Ankunft auf dem Frischboden im Wesentlichen schon in Stahl verwandelt sind und nur noch einer kurzen Behandlung mit nicht zu gaaren Schlacken bedürfen.

1) Steyerische Rohstahlarbeit. Je nachdem das zu verarbeitende Roheisen sich dem Spiegeleisen oder den luckigen Flossen mehr nähert, weicht der Heerdbau und namentlich die Windführung mehr oder weniger ab. Bei letzterer Eisensorte (gewerkschaftliche Frischmethode) hat der Heerd fast ganz die Construction eines Löschfeuers für Stabeisenbereitung, bei ersterer Eisenqualität (hauptgewerkschaftliche Methode) ist die Heerdgrube (Fig. 527) 23 Zoll lang, 20 Zoll breit und von der Form nieder 10 bis 12 Zoll tief. Der Formzacken

Fig. 527.



(Formabbrand) ist meist in den Heerd, der Gichtzacken (Windabbrand) aber etwas aus dem Heerde geneigt, desgleichen der Schlackenzacken (Seitenzacken) *a* und etwas weniger auch der Hinterzacken *b* (Wolfabbrand). Der Schlackenzacken ist mit 4 Schlackenlöchern und zu beiden Seiten mit Heerdmauern *c* versehen, die eine Nische bilden. *d* Schlackengrube, oben 2 Fuß 1 Zoll, unten 1 Fuß 6 Zoll weit und 11 Zoll hoch. Der Heerdboden besteht aus einer Lehmsohle *e* von einigen Zollen Stärke, auf welcher der Löschheerd *f* bis zum Formauge mit Lösche aufgestampft ist. Die Form liegt in der Mitte der Grubenbreite und ist mit ihrer Achse entweder ganz nach dem Heerdmittel oder um 1 Zoll näher zum Sinterblech gerichtet. Sie hat 15 bis 17° Neigung, ragt $4\frac{1}{2}$ Zoll in den Heerd hinein, hat wenig oder gar kein Uebermaul und eine 18 Linien breite und 16 Linien hohe Mündung. Die Düse hat 15 bis 16 Linien Durchmesser und liegt $4\frac{1}{2}$ bis 5 Zoll hinter der Formmündung. *g* gußeiserne Platte zum Schutz der Hinterwand *h*. *i* Löschbank auf der Mauer *c*. *k* Löschkranz über der Eßbank und bis zur Wolfsmauer ansteigend. *l* Fichtenkohlen.

Man schmilzt zuerst 120 Pfund Flossen (erste Flossengarbe) mit etwas Hammerschlag ein, dann eine zweite Garbe von 30 bis 60 Pfund Gewicht und treibt dann das Feuer rasch zu Ende. Ist die Gaare eingetreten, so schürt man schnell das Feuer etwas zusammen, sticht die Schlacke in die mit Wasser gefüllte Untergrube ab, wirft eine Schaufel voll nasser Schlacke in den Heerd, stellt das Gebläse ab, läßt sich die Stahlluppe (Dachel) etwas abkühlen, sticht sie dann aus und zerschrotet sie in 10 bis 12 Masseln, welche in demselben Feuer während des Einschmelzens wie *m* oder in einem Glühheerde ausgeheizt und zu Stäben ausgereckt werden. Die ausgeschmiedeten Stangen wirft man noch glühend in fließendes kaltes Wasser, zerbricht sie dann in Stücke von $\frac{1}{4}$ bis 2 Fuß Länge, welche nach dem Aussehen des Bruches und der Oberfläche sortirt werden in Meißel-, Münz- oder Rosenstahl, in Edel- oder Rohstahl, in Mock (Halbstahl, Ruckenzeug), Rohmittelzeug, Hammereisen, Abfälle oder Refudi. Diese Sortirung ist wegen weiterer Verwendung des Stahls nöthig und richtet sich auch nach den Absatzplätzen.

Man producirt mit 2 Feuern in 16 Stunden 8 Dachel im Gewichte von 11 bis 15 Ctnr. bei 9 bis 10 Proc. Eisenabgang und 34 bis 40 Cubikfuß Fichtenkohlen. Von 100 Ctnr. Flossen erfolgen durchschnittlich: 60 Ctnr. Meißel- und Rohstahl, 20 Ctnr. Mock, 6 Ctnr. Hammereisen, 4 Ctnr. Rohmittelzeug; der Rest von 10 Ctnr. bildet den Eisenverlust.

2) Kärnthnerische Rohstahlarbeit. Man verfrischt entweder Blattel, aus durch Abschrecken gebildetem Spiegeleisen bestehend, ohne Weiteres oder Striezelflossen, aus mehr oder weniger halbirtem, selten aus grauem Roheisen bestehend, nachdem dieselben vorher in einem Rohstahlfeuer eingeschmolzen und in weiches, weißes Roheisen, sogenannte Böden, umgewandelt sind. Der Frischheerd ist 22 bis 23 Zoll lang, 23 bis 24 Zoll breit und von der Form nieder 11 bis 13 Zoll oder bis auf den aufgestauchten Löschboden 7 bis 9 Zoll tief. Die Form von 16 bis 17 Linien Durchmesser, $3\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Zoll Ueberliegen und 10 bis 16° Stechen nimmt die Düse von 15 bis 16 Linien Durchmesser bei 4 bis $4\frac{1}{2}$ Zoll Abstand von der Formmündung auf.

Der Frischproceß zerfällt in nachstehende drei Abtheilungen: die Sauerbildung und das Deulputzen, die Bildung des Frischbodens und das Deulumschlagen, die Cottabildung und den weiteren Ausheizproceß.

Man schmilzt zunächst 40 bis 70 Pfund unvorbereitetes Roheisen mit etwas Schlackenzusatz in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden, dann die Böden nach und nach nieder, wodurch sich eine dickflüssige Masse (Sauer) auf dem Boden bildet. Gleichzeitig mit dieser Sauerbildung wird das Abschweißen oder Putzen der zwei Stücke (Deule) begonnen, in welche die vorige Luppe (Cotta) zerschroten wurde. Diese Operation dauert $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Man legt alsdann den Sauer von Kohlen und Schlacken bloß, durchbricht ihn nach allen Seiten mit einer Brechstange, bringt die einzelnen Stücke nach der Mitte zu auf einen Haufen (Aufrichten des Sauers) und beobachtet, ob derselbe die gewünschte Consistenz hat. Ist er zu flüssig, so wird Hammerschlag eingerührt, ist er zu gaar, so daß er nur in großen Brocken aufgerichtet werden kann, so muß er durch baldige Aufgabe von Roheisen wieder frischer gemacht werden. Durch das Aufrichten des Sauers bezweckt man, daß das aufgelockerte Häufchen von der Hitze allenthalben durchdrungen, die oberen Theile desselben durch den Wind zum Frischboden verkocht, die unteren hingegen in Berührung mit dem glühenden Löschboden wieder zu Sauer umgestaltet werden. Dieser muß sich auch durch die ganze folgende Periode erhalten und nach ausgebrochener Luppe am Löschboden des Heerdes wieder zum Vorschein kommen. Nach dem Aufrichten des Sauers wird die zweite Hälfte des Deuls geputzt und das Stück ausgeschmiedet (Umschlagen des Deuls). Währenddessen hat sich der Sauer an der Oberfläche zu einem gleichmäßigen, ebenen Boden verkocht und man beginnt nun mit dem Einschmelzen der Hartzerrennböden zur Bildung der Luppen (Cotta), wobei gleichzeitig der umgeschlagene Deul (Massel) in zwei Theilen (Halbdeule) ausgeheizt wird. Die ausgebrochene Luppe (Cotta) wird durchschroten und die Deule bei der nächsten Schmelzung ausgeheizt und ausgeschmiedet. Man sortirt die gehärteten und zerschlagenen Stäbe in Kölberlstahl (Brescianer- oder Münzkölberl), Tannenbaumstahl, Stuckstahl, Mockstahl und Refudi.

Man hat beim Stahlfrischen 20 bis 30 Proc. Eisenverlust und verbraucht auf 100 Pfund fertigen Rohstahl etwas über 50 Cubikfuß Fichtenkohlen.

Brescianstahl oder Kistenstahl wird das aus den kärnthner Feuern erhaltene Product genannt, wenn man die beim Stahlfrischfeuer erzeugten Kölbchen zu quadratischen Stäben von $^1/_4$ bis $^3/_4$ Zoll Stärke ausschmiedet, nachdem dieselben in einem Vorglühheerde oder in eigenen Wärmfeuern bis zur starken Rothglühhitze erwärmt sind. Je nachdem die Stangen, welche in Stücke gebrochen werden, auf ihrem Bruche oder auf der Oberfläche ein mehr oder weniger schönes Aussehen oder Ungänze haben, sortirt man den Brescianstahl in verschiedene Sorten, als Münzstahl, Drei- und Zweibupfstahl, Drei- und Zweibupfmock, Greifen- oder Bröckelstahl, Romanstahl, Refudi.

3) Die paalerische Rohstahlarbeit unterscheidet sich von der kärnthner hauptsächlich dadurch, daß bei ersterer alle Deule vor dem Ausschmieden in den flüssigen Sauer getaucht werden, wodurch eine Cementation der Cottastücke stattfindet, in Folge dessen der Stahl härter und fester wird. Damit der Sauer möglichst lange flüssig bleibt, muß die Heerdgrube tiefer sein; sie ist 20 Zoll vom Formstein bis zum Heerdboden und 10 Zoll bis zum Mittelpunkt des Löschbodens tief; die Form liegt steiler, hat 16 bis 20° Neigung. Dann finden einige Modificationen beim Sauermachen und Aufrichten des Sauers, beim Deulputzen ꝛc. Statt. Man verbraucht auf 100 Pfd. Kölberlstahl durchschnittlich an 80 Cubikfuß Fichtenkohlen bei 15 bis 20 Proc. Metallabgang.

Der paaler Stahl ist härter und gleichförmiger als der kärnthner, aber viel kostspieliger zu erzeugen. Während der paaler und kärnthner Rohstahl meist ohne Weiteres in den Handel gehen, muß der steyerische Rohstahl vorher gegärbt werden.

B. Stahlbereitung in Puddelöfen. — Geschichtliches. Nachdem schon zu Anfang der dreißiger Jahre in Steyermark und auch in anderen Ländern Versuche zur Erzeugung von Puddelstahl gemacht worden, welche gewöhnlich in Folge einiger zufällig erhaltenen, schlecht gepuddelten Luppen zu keinem erwünschten Resultate führten, wurde der Proceß von Bremme und Lohage in Unna im Jahre 1850 bei Falkenroth und Lehrkind zu Haspe in Westphalen mit glücklichem Erfolge current eingeführt, nachdem bereits vorher an mehreren Orten mißlungene Versuche angestellt worden.

Vergleichung von Puddel- und Heerdstahl. Im Vergleich zum Heerdstahl ist der Puddelstahl billiger, besitzt aber nicht immer dessen Güte, namentlich nicht immer dessen Härte, wenn derselbe durch eingeschlossene Schlacke beim Schweißen ꝛc. noch einen Theil Kohlenstoff verliert. Durch Anwendung passenden Roheisens, geeigneter Manipulationen und zweckentsprechender Oefen lassen sich jedoch sowohl weichere als härtere Stahlsorten durch Puddeln darstellen, welche den Rohstahl völlig ersetzen können. Derselbe wird seltener als Instrumenten-, wie als Werkzeugs- und Waffenstahl benutzt.

Theorie des Stahlpuddelns. Die chemischen Vorgänge beim Stahlpuddeln gleichen im Allgemeinen denen bei Eisenpuddeln (S. 305); zur Erzielung eines richtigen Kohlenstoffgehalts im Stahl kommen jedoch folgende hauptsächliche Abweichungen vor:

a) Man verwendet am besten ein stark gekohltes, manganhaltiges Roheisen, wie Spiegeleisen, blumige Flossen und gaares graues Roheisen, welche, meist roh einschmelzend, nicht zu rasch gaaren.

b) Das Einschmelzen und Rühren wird bei sehr hoher Temperatur durchgeführt, weil der dann eintretende dünnflüssige Zustand die Entkohlung verzögert. Durch längeres und fleißigeres Rühren wird der Stahl gleichartiger. Das Gaaren und Luppenmachen geschieht rascher und bei möglichstem Ausschluß der Luft. Man arbeitet im Allgemeinen mit einer größeren Menge roherer Schlacken, auch wohl manganhaltiger Zuschläge.

c) Der Puddelofen nähert sich in seiner Construction den Feinkorneisen-Puddelöfen (S. 311).

d) Man braucht mehr Steinkohlen (125 bis 130 Proc.), hat weniger Abgang (6 bis 9 Proc.) als beim

Eisenpuddeln, macht weniger Chargen (6 bis 7 in 12 Stunden) bei kleineren Einsätzen und hat etwas höhere Productionskosten.

Allgemeines Verfahren beim Stahlpuddeln. Man schmilzt die Charge (3 bis 3½ Ctnr.) je nach der Rohschmelzigkeit des Eisens mit mehr oder weniger rohen Schlacken bei hoher Temperatur rasch ein (in 35 bis 40 Minuten), verdickt das Bad durch Schließung des Tempers, also bei Erniedrigung der Temperatur unter stetem Rühren, aber immer bei höherer Temperatur als beim Eisenfrischen, gaart dann die Masse, je nachdem man harten oder weichen Stahl erzeugen will, bei höherer oder niedrigerer Temperatur, bis die entstandenen weißglänzenden Stahlpartien schneeweiße blumenkohlähnliche Klumpen bilden, und formirt daraus unter möglichstem Ausschluß der Luft noch während des Zängens die einzelnen Luppen. Diese werden in Schweißfeuern (hollow-fires) oder Flammöfen vor der weiteren Behandlung unter Hämmern oder Walzen ausgeheizt.

Als **Producte** vom Stahlpuddeln erhält man:

a) **Puddelstahl**, welcher durch Gärben oder Umschmelzen raffinirt werden kann.

	Kohlenstoff.	Silicium.	Schwefel.	Phosphor.	Mangan.
1)	0,501	0,106	0,002	0,096	0,144
2)	1,380	0,0065	—	Spur	0,012

1) Nach **Percy** aus einem Roheisen von folgender Zusammensetzung: 2,680 Kohlenstoff, 2,212 Silicium, 0,125 Schwefel, 0,426 Phosphor und 1,230 Mangan. 2) Von Königshütte am Harze nach **Brauns**.

b) **Puddelschlacken**, ähnlich zusammengesetzt, wie die Schlacken vom Eisenpuddeln.

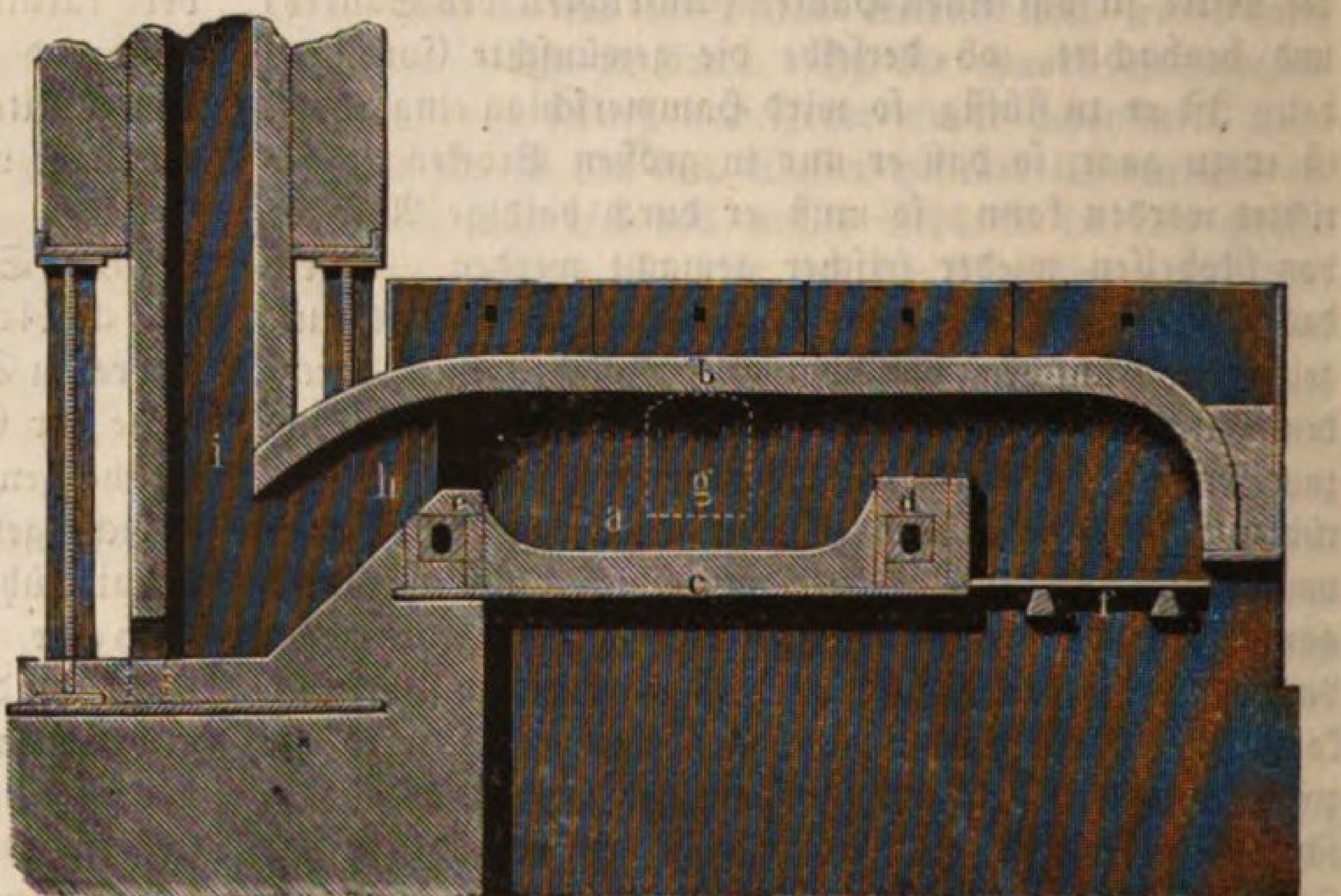
	Kieselsäure.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Manganoxydul.	Kalk.	Magnesia.	Schwefel.
1)	26,0	6,8	55,9	10,5	0,6	—	—
2)	23,5	3,3	66,0	8,4	—	—	—
3)	14,50	—	83,12	2,38		—	—
4)	17,50	—	81,14	1,36		—	—
5)	15,00	—	82,00	3,00		—	—
6)	14,50	—	83,50	2,00		—	—
7)	17,8	1,8	69,10	9,4	0,4	0,4	0,9

1) Von sehr rohem Gange von Lohhütte nach **Schnabel**. 2) Desgl. von etwas gaarerem Ofengange. 3) bis 6) Aus dem Loiredepartement von **Lan** aus verschiedenen Stadien des Processes. 7) Von Firming, bei Zusatz von Kochsalz erfolgt, nach **Gruner**.

Beispiele für die Puddelstahlbereitung. a) Zu **Lohe** im **Siegenschen** wird Spiegel- oder Rohstahleisen, aus Stahlberger Spatheisensteinen erblasen, und Nebeneisen, aus Spath- und Brauneisensteinen von den Nebengruben des Stahlberges, verschmolzen. Ersteres erfordert aus dem bereits erörterten Grunde nach dem Einschmelzen Zuschläge von Roh- oder Schweißofenschlacke oder von Braunstein und Kochsalz; letzteres mit geringerem Kohlenstoff- und Mangangehalt erfordert solche Zuschläge weniger, indem dasselbe leicht frischt, im Verlaufe des Processes weniger heiß geht und sich daher seine Schlacke nicht so bemerkbar verändert.

Der Stahlpuddelofen (Fig. 528 und 529) hat

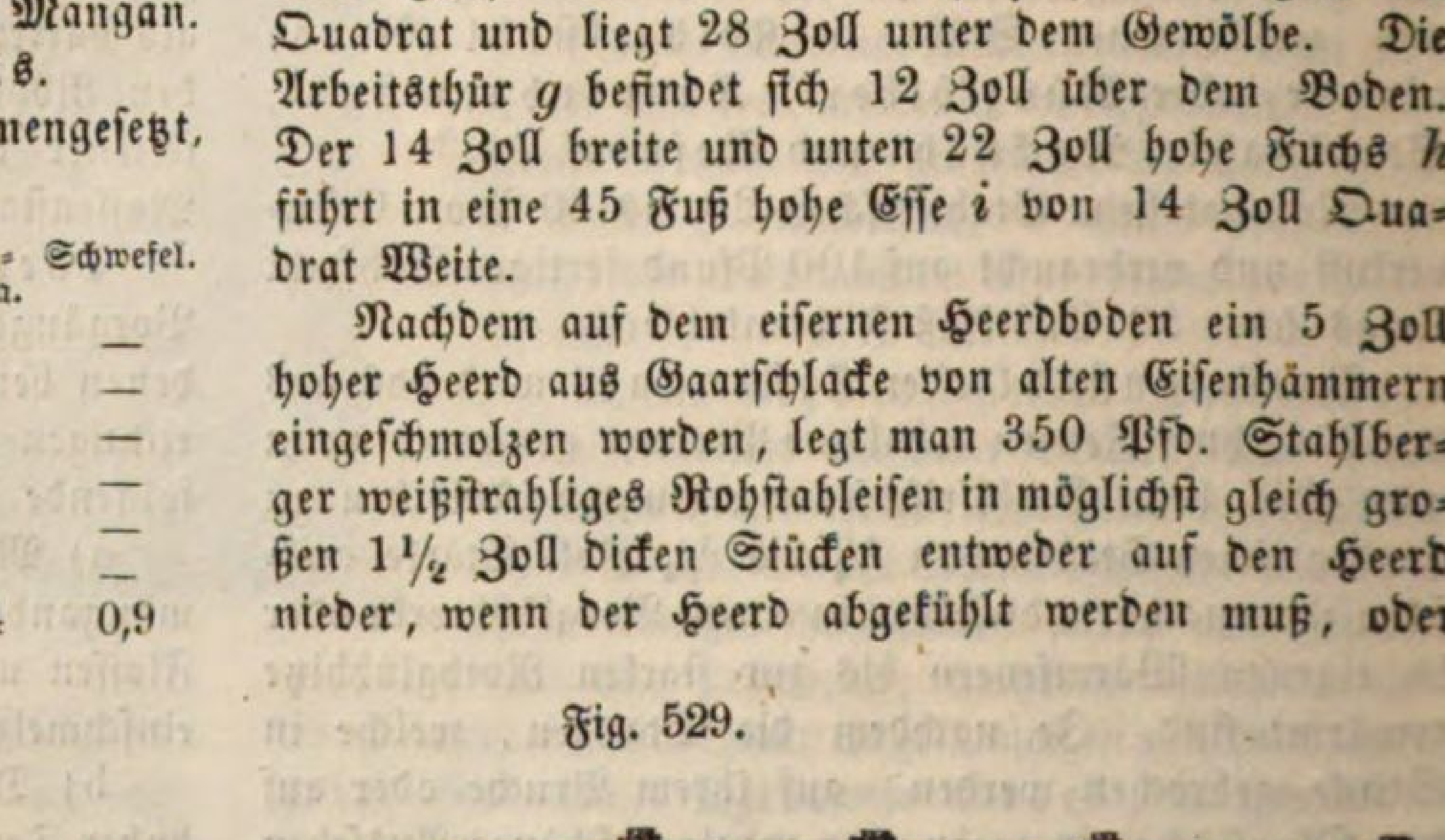
Fig. 528.



einen 4 Fuß 9½ Zoll langen und 4 Fuß 1 Zoll breiten Heerdraum *a*; das Gewölbe *b* befindet sich 23 Zoll über dem Heerdboden *c*. Die 14 Zoll breite und 16 Zoll hohe Feuerbrücke *d* liegt 12 Zoll unter dem Heerdgewölbe, desgleichen die 14 Zoll hohe und 14 Zoll breite Fuchsbrücke *e*. Der Rost *f* hat 34 Zoll im Quadrat und liegt 28 Zoll unter dem Gewölbe. Die Arbeitsthür *g* befindet sich 12 Zoll über dem Boden. Der 14 Zoll breite und unten 22 Zoll hohe Fuchs *h* führt in eine 45 Fuß hohe Esse *i* von 14 Zoll Quadrat Weite.

Nachdem auf dem eisernen Heerdboden ein 5 Zoll hoher Heerd aus Gaarschlacke von alten Eisenhämmern eingeschmolzen worden, legt man 350 Pfd. Stahlberger weißstrahliges Rohstahleisen in möglichst gleich großen 1½ Zoll dicken Stücken entweder auf den Heerd nieder, wenn der Heerd abgekühlt werden muß, oder

Fig. 529.



man stellt die Roheisenstücke ringsum an den Wänden auf, wenn der Heerd erwärmt oder absichtlich angegriffen werden soll. Im ersten Falle wird die Schlacke vom vorigen Satze durch Eingießen einiger Löffel voll Wasser und Einwerfen einiger Schaufeln voll nasser Hammerstockschlacke vom Luppenzängen abgekühlt und der Ofen mit geschlossener Arbeitsöffnung und offener Klappe einige Zeit stehen gelassen, bis das Eisen rothglühend geworden, worauf man es unter öfterem Schüren an den Wänden aufsetzt.

Nach erfolgtem Einschmelzen rührt man die ganze Masse durch, schließt die Essenklappe fest und setzt, um das zu heiß eingeschmolzene Roheisen abzukühlen und zugleich zu entkohlen, Schweißofenschlacke in nußgroßen Stücken und Stahlfrischfeuerschlacken in verschiedener Quantität zu, je nachdem mehr oder weniger Schlacke vor dem Einsetzen im Ofen war, je nach dem Hitzgrad des Ofens und dem augenblicklichen Hitze- oder Flüssigkeitsgrad des eingeschmolzenen Roheisens. Heiß eingeschmolzenes, graues Rohstahleisen oder Spiegeleisen erfordert mehr Schlacke als das luckige und blumige Eisen; war vor dem Einsetzen viel flüssige Schlacke im Ofen, so schlägt man mehr kalte Schlacken zu, als bei kaltem Heerde und weniger flüssiger Schlacke. Man setzt lieber etwas zu viel, als zu wenig Schlacke zu.

Außer dieser Schlacke giebt man auch Zuschläge von Braunstein und Kochsalz, um eine dünnflüssigere Schlacke zu erzeugen und das Aufblähen des Satzes zu befördern. Man wirft die Schlacke mit der Handschaufel unter stetem Rühren mit einem Haken auf den Heerd, zieht die dadurch angesteifte Masse nach der Mitte des Heerdes und läßt den Ofen in höchster Hitze, also bei geschlossener Arbeitsthür und offener Klappe so lange stehen, bis sie oberflächlich wieder auseinanderzufließen beginnt, worauf man sie zum rascheren und gleichmäßigeren Einschmelzen mit der Brechstange aufbricht und nach allen Seiten hin vertheilt. Man rührt nun fortwährend mit einem Haken um, damit die Masse eine gleichmäßige Temperatur erhält und dann beim Rühren mit dem folgenden Haken und bei geöffneter Klappe flüssig wird. Dabei wirkt die Schlacke gaarend auf das Eisen ein, unter Aufblähen bilden sich blaue Flämmchen von Kohlenoxydgas (Treiben des Satzes) und es zeigen sich alsbald auf der Oberfläche der Masse kleine Stahlkörner, welche beim ferneren Rühren immer größer werden, zusammenschweißen und Klumpen bilden, bis die ganze Masse in Stahl verwandelt ist. Mit abnehmendem Aufblähen sinkt die Schlacke allmälig und bedeckt zuletzt kaum noch bis zur Hälfte die auf dem Heerde liegende Stahlmasse.

Damit die Entkohlung derselben nicht zu weit geht, hält man gegen Ende der Periode den Zutritt der kalten Luft von der aus der Schlacke hervorragenden Stahlmasse dadurch möglichst ab, daß man vorher gut schürt und die Klappe tief niederläßt.

Die Beschaffenheit des Stahls hängt wesentlich von der Beschaffenheit der Schlacke und dem damit zusammenhängenden Gang der Entkohlung ab.

Bei einer guten Schlacke, welche bei geringerer Temperatur dünnflüssig und bei größerer Hitze nicht weißglühend werden darf, sondern gelbglühend bleibt, treibt der Satz länger, die Entkohlung geht langsamer und der Stahl wird um so reiner und feinkörniger. Bei weißglühender Schlacke geht die Entkohlung zu rasch, dieselbe wirkt durch Beförderung der Bildung von Eisenoxydul stark gaarend und es resultirt ein weicher Stahl.

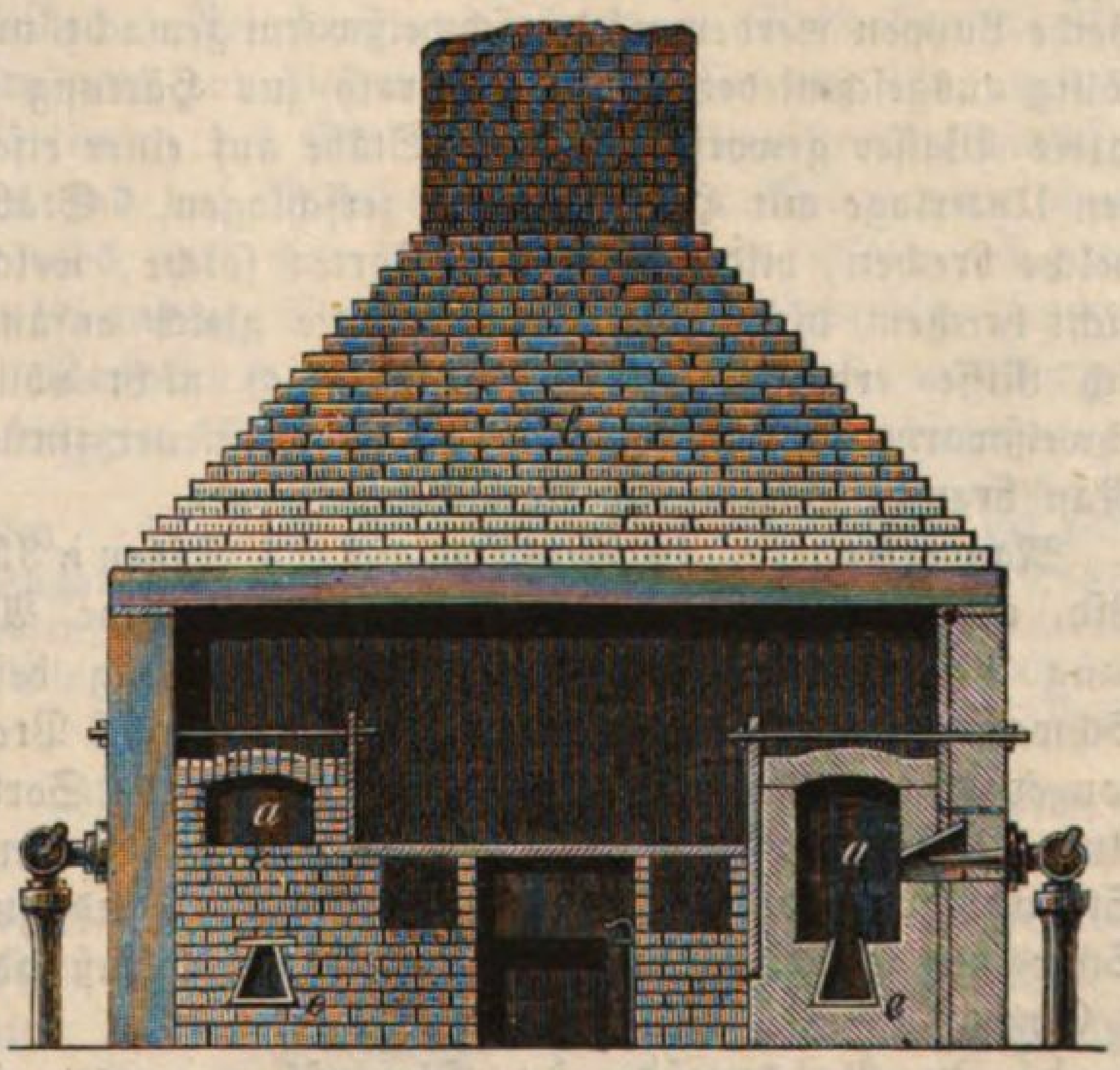
Nachdem sich die Stahlmasse größtentheils zu Boden gesetzt hat, wird dieselbe mit der Brechstange gewendet, dann unter Niederschlagen der hervorragenden Theile mit dem Rücken des Hakens nach der Feuerbrücke gezogen und sodann behuf der Luppenbildung in 7 bis 8 Stücke von etwa 40 Pfd. jedes zertheilt, wenn man bemerkt, daß die Masse sehr rasch fest werden will. Die abgebrochenen Stücke werden möglichst fest zusammengedrückt und möglichst rasch unter einem 7 Ctnr. schweren Aufwerfhammer vorsichtig gezängt, damit die letzten Luppen nicht zu kohlenstoffarm werden. Man arbeitet deshalb auch mit möglichst geschlossener Essenklappe.

Nachdem die Luppen aus dem Ofen genommen, reinigt man den Heerd mit der Brechstange von anhaftenden Stahlbrocken, kühlt den Heerd durch Wasser und kalte Hammerstockschlacke ab, sticht auch wohl Schlacke ab, wenn zu viel davon vorhanden, und giebt einen neuen Eiseneinsatz. In einer zwölfstündigen Schicht macht man 6 Chargen zu 350 Pfd. Roheisen. Man braucht bei jedem Satze vom Einsetzen bis zum Einschmelzen $^3/_4$ Stunden, auf den Schlackenzusatz $^1/_4$ Stunde, auf das Gaaren $^3/_4$ Stunden und auf Luppenmachen und Wiederherstellen des Ofens $^1/_4$ Stunde, zusammen 2 Stunden.

Die sehr sorgfältig gezängten Luppen werden, damit sie rothglühend bleiben, unter Kohlenlösche gelegt, zwei derselben aber gleich ins Schweißfeuer (Fig. 530 und 531) eingehalten.

Die überwölbten, aus feuerfesten Steinen bestehenden Schweißfeuer *a* sind 1 Fuß 2 Zoll breit, 2 Fuß

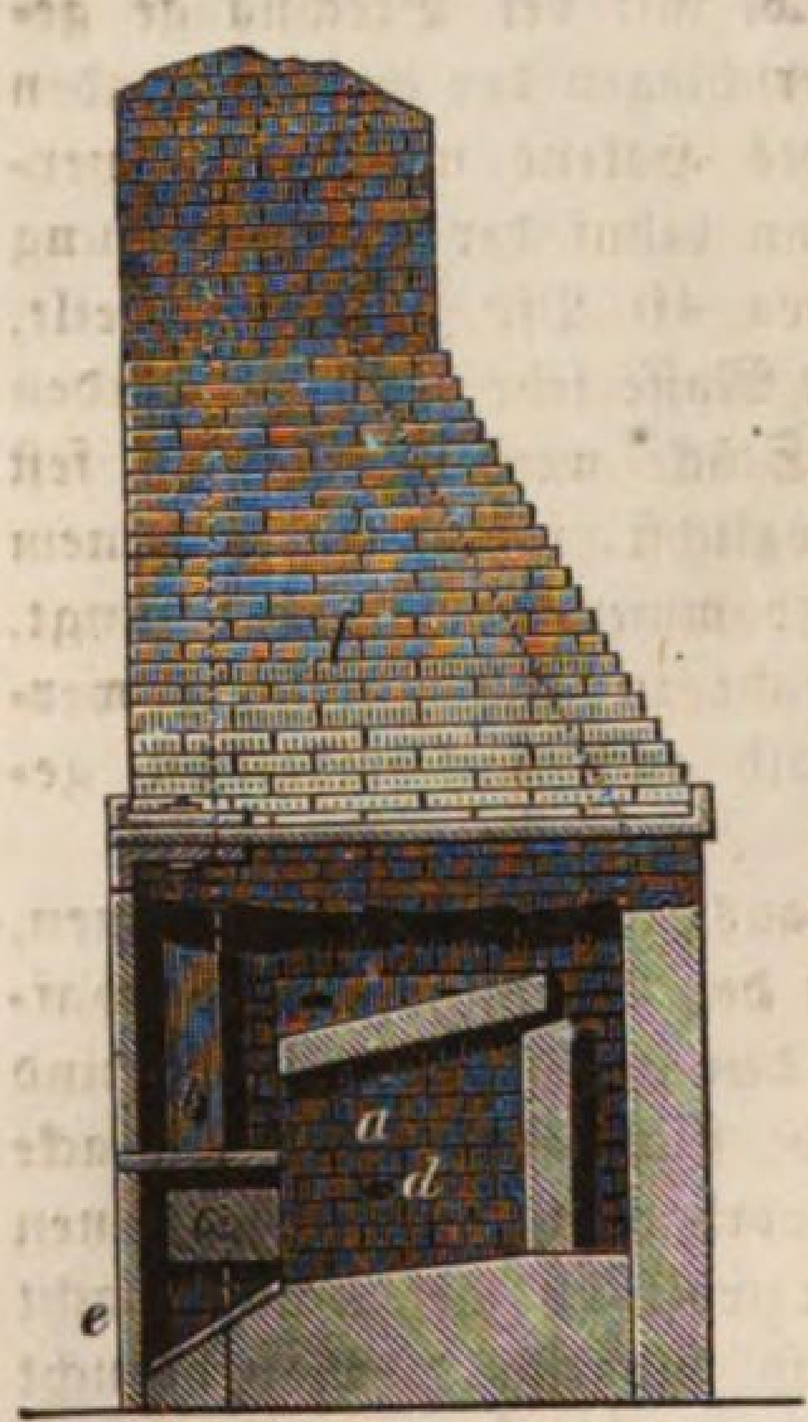
Fig. 530.



3 Zoll lang, vorn 1 Fuß 9 Zoll, hinten 1 Fuß 10 Zoll hoch. Dieselben sind an der Vorderseite auf etwa 1 Fuß Höhe durch die mit der Arbeitsplatte *b* bedeckte

Mauer *c* geschlossen. *d* Form. *e* Schlackenloch, vorn 8 Zoll hoch, oben 3 Zoll, unten 6 Zoll breit. Die Arbeitsplatte liegt 2 Fuß 2 Zoll über der Hüttensohle. Bei 5 Fuß 1 Zoll Höhe erhebt sich über 2 Heerden die 10 Fuß lange Esse *f*.

Fig. 531.



Man füllt den Schweißraum bis zur Höhe der Arbeitsplatte mit einem Gemenge von Rostkohks bis $^1/_3$ Cubikzoll Größe von den Puddelöfen und mit etwas Steinkohlen, hält die beiden Luppen jede in einer Wärmzange horizontal ein und bedeckt den Raum um Zangen und Luppen auf der Arbeitsplatte bis ans Gewölbe mit einem Gemenge von Rostkohks und Steinkohlen bis auf eine enge Ritze. Der starke Gebläsewindstrom geht unter den Luppen durch in die bis über die Form liegenden Kohlen und die gebildete Flamme zieht durch eine Oeffnung im Gewölbe in die Esse. Müssen die Luppen stark geschweißt werden, so schützt man sie durch aufgestreuten zerstoßenen Lehm gegen Luft und Hitze. Um die Luppen sehen zu können, macht man mit einer Schaufel oben am Gewölbe eine Oeffnung, wenn man glaubt, daß sie bald schweißwarm geworden sind. Die der zweilöcherigen Form zunächst liegende, öfters zu wendende Luppe wird zuerst schweißwarm und dann etwa zu $^1/_3$ Länge in 1 bis $1^1/_2$ Zoll starke Quadratstäbe ausgereckt, während dessen die an ihre Stelle gerückte zweite auch so heiß geworden ist, um an derselben einen $1^1/_2$ bis 2 Fuß langen Zangengriff auszuschmieden. Beide Luppen werden wieder schweißwarm gemacht, nun völlig ausgeschmiedet, noch kirschroth zur Härtung in kaltes Wasser geworfen und die Stäbe auf einer eisernen Unterlage mit Handhämmern zerschlagen. Stäbe, welche brechen, bilden die erste Sorte; solche, welche nicht brechen, die zweite. Luppen, die gleich anfänglich Risse erhalten, d. h. welche noch nicht völlig schweißwarm werden, kommen ins Schweißfeuer zurück. Man braucht abwechselnd zwei Schweißfeuer.

Man erzeugt in 24 Stunden aus 12 Sätzen à 350 Pfd. oder 4200 Pfd. Rohstahleisen bei 9 Proc. Abgang beim Puddeln und 11 Proc. Abgang beim Schweißen 3360 Pfd. Puddelstahl, und zwar 78 Proc. von erster und 22 Proc. von zweiter und dritter Sorte. Auf 1000 Pfd. Puddelstahl verbraucht man 5 Tonnen Steinkohlen und zwar zum Puddeln 4,2 und zum Schweißen 0,8 Tonnen à $7^1/_9$ rheinl. Cubikfuß oder 4 Ctnr.

b) Zu Geisweide im Siegenschen werden im Stahlpuddelofen in der ersten Wochenschicht gewöhnlich zuerst einige Eisenchargen zur Anheizung des Ofens gemacht, sowie auch noch einzelne Eisenchargen im Verlaufe der Woche zur Regulirung des Schlackenheerdes. Eine Stahlcharge besteht aus 320 Pfd. Nebeneisen (halbirtem Holzkohlenroheisen mit geringem Kohlenstoff- und Mangangehalt) und 80 Pfd. Spiegeleisen. Man erzeugt in 13 zwölfstündigen Schichten mit 272 Cntr. Roheisen und 279 Ctnr. Ruhrkohlen in 68 Chargen 185 Ctnr. 20 Pfd. Stahl und 32 Ctnr. 85 Pfd. Eisen, zusammen 217 Ctnr. 105 Pfd. Auf 100 Pfd. Stahl und Eisen gehen demnach 113,4 Pfd. Roheisen und 131 Pfd. Steinkohlen.

Am besten zängt man die Stahlluppen unter einem Dampfhammer, erhitzt sie dann wieder etwa $^1/_2$ Stunde im Puddelofen bei geöffneter Klappe, wendet sie in dem flüssigen Schlackenbade um und bringt sie, wenn sie ganz sind, unter Walzen, wo sie zu Rohstahlstäben ausgewalzt werden. Sind die Masseln unganz, so kommen sie zuvor nochmals unter den Hammer.

c) Zu Haspe in Westphalen macht man Chargen von 350 Pfd. Holzkohlenroheisen, darunter $^1/_4$ bis $^1/_3$ Spiegeleisen, und es werden in 12 Stunden 8 Chargen gemacht. Der Abbrand beträgt beim Puddeln 7 bis 8, beim Schweißen 4 bis 5 Proc., zusammen 11 bis 13 Proc. Auf 100 Pfd. Stahl verbraucht man 130 Pfd. Steinkohlen. Das Ausschweißen der Masseln geschieht in Partien von 8 bis 10 Ctnr. in einem eigenen Schweißofen, welcher im Wesentlichen die Einrichtung eines Puddelofens hat, aber mit einer bis zur Arbeitsplatte erhöhten Schlackensohle versehen ist. Diese wird beim Schweißen weich und die darin umgewandten und mit einem Ueberzuge versehenen Luppen kommen nach einander zu den Luppenwalzen. Dünnere Stäbe und besonders solche, welche sogleich direct verwandt werden, erhalten, nachdem sie durch die Streckwalzen gegangen sind, in einem gewöhnlichen Schweißofen mit Sandheerd noch eine zweite Hitze.

d) Zu Neuberg in Steyermark puddelt man in einem Gasofen in 28 zwölfstündigen Schichten 118 Chargen à 3 Ctnr. Roheisen und erhält von 35400 Pfd. Eisenflossen mit 70 Wien. Cubikklafter Holz 30504 Pfd. Stahl. Auf 100 Pfd. Stahl gehen 116 Pfd. Roheisen und 16,5 Cubikfuß Holz.

e) Zu Eibiswald in Steyermark verbraucht man auf 100 Pfd. Puddelstahl 111,7 Pfd. Roheisen und 160 Pfd. Braunkohlen und erzeugt in 24 Stunden 34 Ctnr. Rohstahl. In Ermangelung eines Walzwerkes werden die Masseln mit Holzkohlen in Heerden ausgeheizt und unter Schwanzhämmern auf Rohstahl zu Stäben von $^5/_4$ bis $^6/_4$ Zoll Seitenlänge ausgeschmiedet. Der gehärtete und sortirte Puddelstahl gab in 100 Th. 85,4 Stahl und 14,6 Mock und Hammereisen. Um 1 Ctnr. Puddelstahlstäbe zu erzeugen, gebraucht man 111,4 Pfd. Masseln und 9,5 Cubikfuß Holzkohlen.

Vergleichungsweise verbraucht man auf 1 Ctnr. Puddeleisen 110,9 Pfd. Roheisen und 150 Pfd. Braunkohlen bei einer Production von 43 Ctnr. in 24 Stunden; zur Darstellung von 1 Ctnr. Stabeisen 110,4 Pfd. Masseln und 10,6 Cubikfuß Fichtenkohlen. Die Größe der Erzeugung war beim Stahl 13 und beim Eisen 15 Ctnr. in 24 Stunden.

f) Zu Königshütte am Harze wird im gewöhnlichen Puddelofen (Fig. 502 bis 504) weißes Gittel-

besches Roheisen in Sätzen von 2 Ctnr. auf Stahl verpuddelt. Bei gaarem Ofengange giebt man wohl einen Zusatz von 20 bis 30 Pfd. Königshütter grauem Roheisen, um Rohgang hervorzurufen.

Bei heißem und schlackigem Ofengang arbeitet man mit einer Ladung Roheisen auf Rohgang, schiebt die flüssige Schlacke gegen die Wandungen des Heerdes und vertheilt Rohschlacken nach Bedarf im Heerde. Darauf wird das an der Hinterwand in möglichst gleich großen Stücken aufgestellte Roheisen möglichst heiß eingeschmolzen, das zur Hälfte niedergeflossene Eisen völlig in den Heerd gezogen, zerklopft, aufgestochen und bei stets hoher Hitze scharf gerührt. Ist das Roheisen dünnflüssig eingeschmolzen, so setzt man Braunstein und Kochsalz in kleinen Partien zu, um die Schlacke dünnflüssiger zu machen, den Frischproceß einzuleiten und auf die Härte des Stahls hinzuwirken. Schon beim Umrühren mit dem zweiten und dritten Haken frischt das Eisen in der großen Menge flüssiger Schlacke und es muß kräftig gerührt werden. Dabei bläht sich die Masse sehr auf und man rührt dieselbe bei gleichbleibend hoher Hitze so lange durch, bis die sich bildenden feinen Stahlkörnchen, welche stets unter der blendend weißen Schlackendecke gehalten werden müssen, zusammenschweißen und zu Boden gehen. Dieselben werden dann wieder mit dem Spette auseinandergeschlagen und durchgearbeitet, bis sich Stahl von gewünschter Beschaffenheit gebildet hat. Dies erkennt man theils an seiner Farbe und Consistenz, theils an der Gaare der Schlacken.

Bei geschlossener Essenklappe werden die zusammenhängenden Stahlmassen zerbrochen, gewandt und umgesetzt und beim letzten Wenden die Essenklappe wieder so weit angezogen, daß die Flamme in der Arbeitsöffnung spielt. Hierauf wird die Stahlmasse geballt, rasch gedrückt, unter den Hammer gebracht und anfangs mit sanften, zuletzt mit festen Schlägen gezängt.

Beim Wenden und Ballen darf die Temperatur nicht zu sehr sinken, damit durch Steifwerden der Schlacke das Schweißen der Stahltheilchen nicht behindert wird.

Es dauert eine Charge 1 Stunde 20 Minuten, nämlich das Einsetzen 5, das Einschmelzen 35, das Rühren 20, das Luppenmachen 15 und das Zängen 5 Minuten.

Man erhält 4 bis 5 Luppen von 180 bis 190 Pfd. Gewicht. Der Puddelstahl wird in den Schweißfeuern (S. 394) bei stetem Bestreuen mit Schweißsand erhitzt, abgeschweißt, wieder erhitzt und zu Stäben von $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Zoll Quadrat ausgereckt.

In 124 Stunden sind aus 166 Ctnr. Gittelder und 22 Ctnr. Königshütter Roheisen mit einem Aufwande von 600 Cubikfuß Steinkohlen 181 Ctnr. 63 Pfd. Puddelstahl bei 91,73 Proc. Ausbringen dargestellt, so daß auf 100 Pfd. Puddelstahl 132,13 Pfd. Kohlen bei einer Production von 35,15 Ctnr. in 24 Stunden verbraucht wurden. Aus 181 Ctnr. 63 Pfd. Puddelstahl erfolgten bei einem Aufwand von 156 Cubikfuß Steinkohlen 150,29 Ctnr. Rohstahl, also bei einem Ausbringen von 82,74 Proc. In 24 Stunden producirte man 28,84 Ctnr. Rohstahl und verbrauchte auf 100 Pfd. Rohstahl 41,57 Pfd. Kohlen.

C. **Glühstahlbereitung durch Trockenfrischen.** Tunner hat durch Glühen von weißem Roheisen mit Sauerstoff abgebenden Körpern (Braunstein, Rotheisenstein, Spatheisenstein, Eisenhammerschlag) ein von ihm Glühstahl genanntes Product dargestellt, welches sich für gewisse Zwecke brauchbar erweist, indem dasselbe große Härte mit bedeutender Zähigkeit verbinden kann und billig zu stehen kommt. Der Stahlfabrikant Weber zu Gladbach hat schon seit mehreren Jahren auf diese Weise Stahl gemacht und die Priorität des Verfahrens beansprucht; es ist jedoch dasselbe schon 1846 von Tunner zuerst angeregt. Derselbe hat zu Eibiswald aus Spatheisenstein erzeugte weiße Flossen zu 7 bis 9 Linien starken Stäben gegossen und diese in Quantitäten von 100 Centnern in Cementstahlkisten 15 bis 35 Tage lang geglüht. Ein geringer Zutritt von Luft wurde dadurch gestattet, daß man Quarzsand von einer gewissen Größe des Kornes als Decke verwandte. Je gröber das Korn, desto mehr Luft konnte zutreten. Man erhielt $\frac{2}{3}$ des Einsatzes Stahl und hartes Eisen und $\frac{1}{3}$ nochmals zu glühendes Eisen bei 4 Proc. Abgang und einem Aufwand von 5 bis 10 Ctnr. Kohlenklein. Die chemische Umänderung war im oberen und unteren Theile des in die Kisten eingelegten Roheisenquantums größer als im mittleren Theile desselben, weshalb es sich empfiehlt, nach oben und unten dickere Roheisenstücke zu nehmen.

Beim Ausrecken unter Hämmern und Walzen ergaben sich 3 Proc. Abgang und 10 Proc. Ausschuß und beim Schweißen des rohen Stahls ein Abgang von 12 bis 24 Proc.

Das Schweißen geht schwieriger als beim Rohstahl, wahrscheinlich in Folge der größeren Reinheit und Dichtigkeit, sowie der öfteren Ungleichartigkeit des Glühproducts. Durch das Packetiren gewinnt die auffallende Feinheit des Kornes nicht, öfters wird daran eingebüßt. Unmittelbar in der Glühhitze ausgereckt, giebt der Glühstahl sehr schöne Stäbe, als Hauptproduct von großer Güte; er ist schlackenfrei und reiner als beim Frischproceß. Es wird deshalb die directe Verwendung des Glühstahls die zweckmäßigste und vortheilhafteste bleiben. Bei der ungleichartigen Beschaffenheit des Products von diesem neuen Processe muß eine genaue Sortirung des Stahls vor der Verarbeitung stattfinden und der Nachtheil des großen Brennmaterialverbrauchs wird sich dadurch beseitigen lassen, daß man die bei anderen Processen entweichende Ueberhitze benutzt.

Nach Gottlieb hatten weißes Roheisen und daraus gefertigter Glühstahl nachstehende Zusammensetzung:

	Roheisen.	Glühstahl.
Eisen }	95,65	98,4416
Mangan }		0,4470
Kohlenstoff	3,34	0,8552
Silicium	1,01	0,2562
	100,00	100,0000

Aehnlich wie der Glühstahl wird das hämmerbare Gußeisen (Fonte malléable) durch Glühen von Roheisen in sauerstoffhaltigen Substanzen dargestellt, wobei aber das Roheisen mehr Stabeisen- als Stahlnatur annimmt, biegsam, schmiedbar und selbst schweißbar wird. Es gestattet dieses Verfahren, mit bedeutend ökonomischem Vortheile schmiedeeiserne Gegenstände durch gegossene zu ersetzen, welche adoucirt werden, z. B. Schloßbestandtheile zu Percussionsgewehren, Scheeren,

Lichtscheeren, Steigbügel, Griffe und Fallenriegel zu Thürschlössern u. dgl. m.

Durch Einsatzhärtung mit Knochenkohle kann man manchen adoucirten Gegenständen stahlartige Beschaffenheit und rechte Politurfähigkeit geben.

Die am besten aus weißem, reinem Roheisen gegossenen Gegenstände werden in gußeisernen cylindrischen Tiegeln von etwa 12 Zoll Höhe und 6 Zoll Durchmesser mit Pulver von Hammerschlag, Roth- oder Spatheisenstein im gerösteten und gepochten Zustande geschichtet, obenauf Adoucirpulver gethan, jeder Tiegel in einen thönernen gesetzt, der Raum zwischen beiden mit Kohlenklein ausgefüllt, ein Deckel mit feuerfestem Thon auflutirt und etwa 20 solcher Tiegel mit 30 bis 40 Pfd. Eiseninhalt, jeder in einem Flammofen 90 bis 96 Stunden und zwar in den letzten 36 Stunden gleichmäßig stark geglüht. Nach sehr langsamem Abkühlen während 48 Stunden und nach gänzlichem Erkalten werden die Tiegel entleert.

Man gießt auch wohl eine Kochsalzlösung in die Tiegel, deren Wirkung jedoch räthselhaft ist.

Miller fand in einem aus Blutstein von Lancashire erblasenen, weißen, sehr harten, spröden Roheisen mit krystallinischem Bruche, sowie in dem daraus dargestellten hämmerbaren Gußeisen:

	Roheisen.	Hämmerbares Eisen.
Graphit	0,583	0,434
Chemisch gebundenen Kohlenstoff	2,217	0,446
Schwefel	0,015	—
Silicium	0,951	0,409
Phosphor	Spur	Spur
Aluminium	Spur	Spur
Sand	0,502	—

Das spec. Gewicht des Roheisens = 7,684 hatte sich nach dem Adouciren auf 7,718 erhöht.

D. **Darstellung von Bessemerstahl. Eigenschaften des Bessemerstahls.** Das Bessemerfrischen oder Bessemern (S. 369) beruht darauf, daß man in flüssiges Roheisen Gebläseluft einleitet und ohne Anwendung jeglichen Brennmaterials die fremden Bestandtheile und theilweise den Kohlenstoff entfernt, wobei die zum Frischen erforderliche Temperatur hauptsächlich durch Verbrennen von Eisen, weniger des Kohlenstoffs unterhalten wird. Die Oxydation der fremden Stoffe und des Kohlenstoffs findet weniger direct durch den Sauerstoff der Luft, als hauptsächlich durch oxydirtes Eisen Statt. Man kann mittelst dieses Verfahrens in kurzer Zeit große Quantitäten sehr billigen Stahls erzeugen, dessen Qualität hauptsächlich von der Beschaffenheit des angewandten Roheisens, namentlich von seinem Schwefel- und Phosphorgehalt abhängt, zu dessen Entfernung bei der Kürze des Frischens nicht hinreichend Zeit vorhanden ist. Aus diesem Grunde hat der in England aus englischem Kohksroheisen dargestellte Bessemerstahl eine mindere Qualität, als der aus schwedischem Holzkohlenroheisen in Schweden dargestellte. Der **englische Bessemerstahl** zeigt häufig Ungleichheiten in seiner Masse, besitzt wenig Elasticität und ist keiner brauchbaren Härtung fähig, so daß er nur statt Stabeisens hauptsächlich als Massengußstahl zu verwenden und zu Federn, Schmiedewerkzeugen xc. kaum zu gebrauchen ist. Man hat ihn deshalb bei manchen fehlenden Eigenschaften eines guten Stahls nur **Bessemermetall** genannt, welches seiner Natur nach als ein kohlenstoffreiches, also hartes und sehr festes Stabeisen zu betrachten ist, ohne die Fehler zu besitzen, welche dem gewöhnlichen Stabeisen deshalb anhaften, weil dasselbe nicht, wie das Bessemermetall am Ende des Frischprocesses, flüssig gewesen ist. Man verwendet den englischen Bessemerstahl hauptsächlich zu Eisenbahnschienen, Dampfkesselblechen, Radbandagen, Wagenachsen, Kanonen xc.; zu Schneidewaaren wird derselbe erst durch Umschmelzen in Tiegeln unter Zusatz von Braunstein und Holzkohle fähig. Sein Preis gleicht etwa dem des theuersten englischen Stabeisens. — Besser in seinen Eigenschaften ist der **schwedische Bessemerstahl**, namentlich härtungsfähig und als Werkzeugstahl zu verwenden. Außer dem Schwefel- und Phosphorgehalt scheint die Chargengröße auf die Qualität des Stahls einen Einfluß auszuüben, indem man bei kleineren Chargen den Proceß mehr in der Gewalt hat. Während man beim Puddeln bei unreinerem Roheisen eine schwefel- und phosphorhaltige Schlacke aus dem Ofen ablassen kann, so bleibt sie beim Bessemern im Ofen und es können Schwefel und Phosphor immer wieder durch Eisen reducirt werden.

Bessemermethoden. Man unterscheidet die **englische und schwedische Methode.** Bei ersterer wird ein unreineres, meist Kohksroheisen, zuvor in einem Flammofen umgeschmolzen, wobei eine Reinigung eintritt, das flüssige Roheisen in ein birnenförmiges bewegliches Frischgefäß abgelassen, der Frischproceß durch von unten in das Eisen eingeleiteten Wind behuf möglichster Abscheidung der Unreinigkeiten bis zur Entstehung von kohlenstoffarmem, selbst verbranntem Schmiedeeisen fortgesetzt und dann so viel flüssiges Spiegeleisen hinzugefügt, als zur Bildung von Stahl erforderlich ist. Bei der **schwedischen Methode** gelangt flüssiges Holzkohlenroheisen entweder direct aus dem Eisenhohofen oder besser nach vorherigem Abstechen in eine Gußpfanne in einen feststehenden Frischofen, die Gebläseluft wird nach **Sefström**'schem Princip durch viele Düsen seitlich ins Eisen geleitet und die Entkohlung nur so weit fortgesetzt, daß sich sofort Stahl bildet. Im Allgemeinen arbeitet die englische Methode theurer, als die schwedische, dennoch wird die erstere häufiger ausgeführt, weil der Erfolg sicherer und bei unreinerem Roheisen ein brauchbares Product überall nur nach derselben zu erzielen ist.

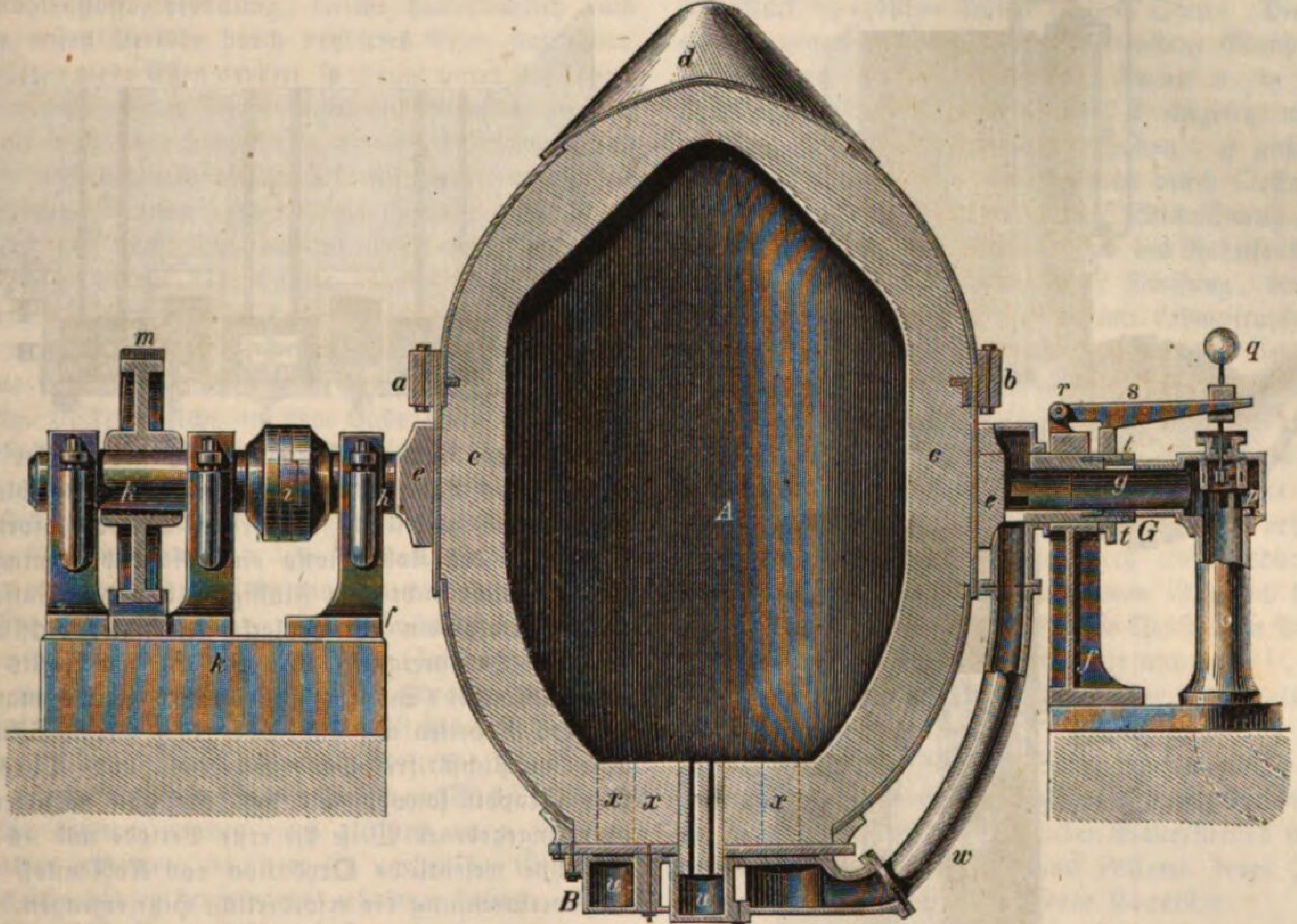
Am geeignetsten für den Proceß ist ein schwefel- und phosphorfreies graues gaares manganhaltiges Roheisen aus später zu erörternden Gründen. Die Größe der anzuwendenden Roheisencharge beträgt 15 bis 120 Ctnr., gewöhnlich 20 bis 60 Ctnr.; ist dieselbe zu gering, so entwickelt sich nicht die zur Durchführung des Processes erforderliche Hitze.

Englische Bessemermethode. Man schmilzt zunächst in einem **Flammofen** die Roheisenchargen, z. B. 60 Ctnr. zu Sheffield auf **Brown**'s Atlaswerken, sowie in einem kleineren **Flammofen** 5 bis 10 Ctnr. Spiegeleisen ein. Die Flammöfen liegen am zweckmäßigsten 7 bis 8 Fuß über der Hüttensohle, damit das Eisen aus denselben in den Bessemerofen abgestochen werden kann; wo sie auf der Hüttensohle liegen, muß

das flüssige Roheisen in eine Pfanne abgestochen, diese mittelst eines Krahnes gehoben und in den Bessemerofen entleert werden. Letzterer (Fig. 532 u. 533) hat nachstehende Einrichtung:

A Frischbirne aus Eisenblech, innen mit feuerfestem Sand *c* (Ganister) ausgekleidet, etwa von 1,8 Meter lichter Weite und 3,5 Meter Höhe ohne den 1 Meter langen Hals. Der bei *a* abnehmbare Hals *d* ist innen

Fig. 532.



mit feuerfesten Steinen ausgefüttert. *e* eiserner Ring, an welchem zwei auf Ständern *f* ruhende Zapfen *g* und *h*, von denen *h* durch eine starke Muffe *i* mit einer kleinen Welle *k* verkuppelt ist, auf welcher ein in eine horizontale Zahnstange *l* eingreifendes Zahnrad *m*. Die Zahnstange *l* sitzt an einem Kolben, welcher in einer hydraulischen Maschine *n* durch Einpumpen von Wasser hin und her bewegt werden kann, wobei sich die Birne *A* an ihren Zapfen mehr oder weniger neigt. Auch läßt sich der Ofen mittelst Kurbel und Vorgelege durch Menschenkraft bewegen. Die Zuführung der Gebläseluft in den am Boden der Retorte *A* angeschrobenen Windbehälter *B* geschieht durch den einen hohlen Zapfen *g*, welcher einestheils durch die Röhre *o* mit der Windleitung *z* des Gebläses, anderentheils durch das Rohr *w* mit dem Windkasten *B* verbunden ist. Die Regulirung des Luftzutritts geschieht entweder durch einen Arbeiter mittelst eines Ventils an der Windleitungsröhre, oder die Luftzuführung regulirt sich beim Kippen des Apparats von selbst mittelst eines excentrischen Ringes *t* auf dem Zapfen *g*, welch ersterer beim Drehen des Zapfens den Hebel *rs* und dadurch auch das durch das Gewicht *q* niedergehaltene Ventil *p* in der Röhre *o* hebt und senkt. Steht die mit Eisen gefüllte Retorte aufrecht, so strömt der Wind mit voller Kraft bei gehobenem Ventil *p* durch *w* in *B*; beim Senken der Birne (Fig. 533) entweder behuf Aufnahme von flüssigem Eisen oder Ausgießens des fertigen Stahls senkt sich das Ventil *p* und schließt damit den Windzutritt mehr oder weniger ab.

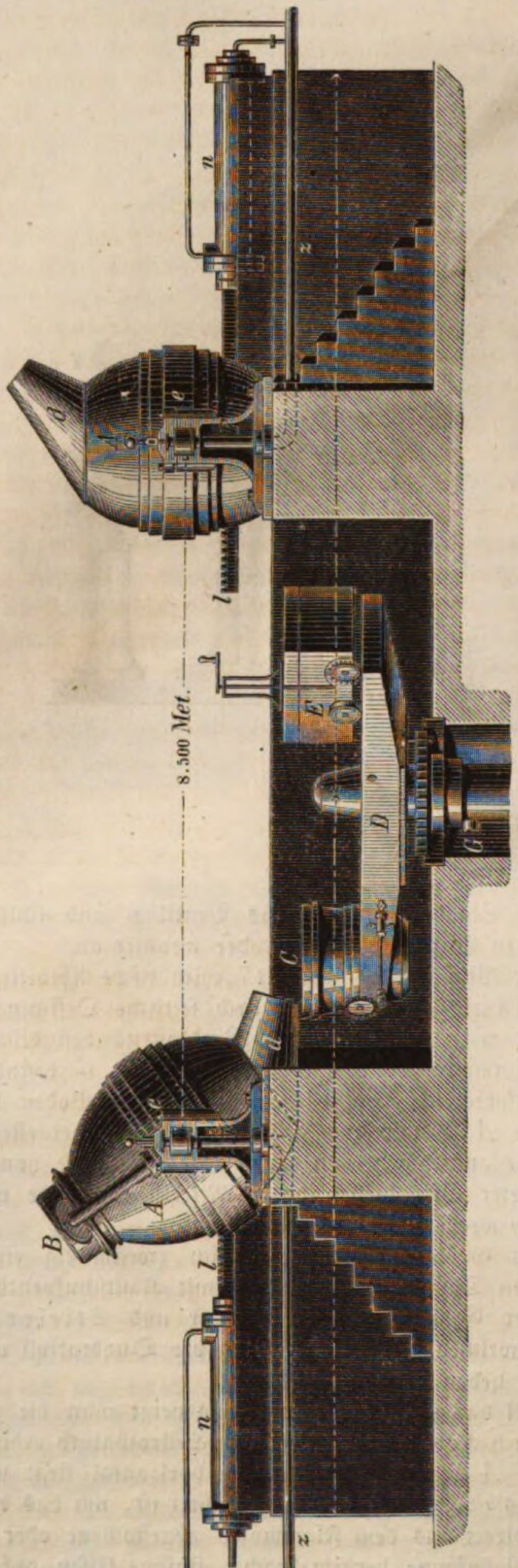
Der Windkasten *B* enthält 7 cylindrische Abtheilungen *u* (Fig. 534), welche durch seitliche Oeffnungen *v* mit dem in der Mitte des Windkastens befindlichen Windsammelraume communiciren. Ueber *u* befinden sich entsprechende conische Oeffnungen im Boden der Retorte *A*, welche aus gebranntem Thon hergestellte Düsen *x* aufnehmen, von denen jede 12 Züge von 1 Centimeter Durchmesser hat. Mittelst Schraube und Feder *y* werden die Düsen gehalten.

Als Gebläse bedient man sich zweckmäßig eines liegenden Dampfcylindergebläses mit Kautschukventilen nach der Construction von Leyser und Stieler in Wien, welches 20 Pfd. Pressung pro Quadratzoll und darüber geben muß.

Soll das Frischen beginnen, so neigt man die zuvor durch Kohksfeuerung bis zur Hellrothgluth erhitzte Retorte *A* so weit, daß sie nahe horizontal liegt und ihr Hals *d* etwas nach oben gerichtet ist, um das entweder direct aus dem Flammofen abgestochene oder in einer Gießpfanne herbeigebrachte flüssige Eisen aufzunehmen. Der Windzutritt ist dabei nahezu abgesperrt, wird aber hergestellt, sobald man die Retorte wieder aufgekippt hat. Alsbald nimmt die erste Periode, des Feinens oder der Schlackenbildung, ihren Anfang, indem sich, wie beim Feinen des Roheisens (S. 321), zunächst Eisen, Mangan und Silicium

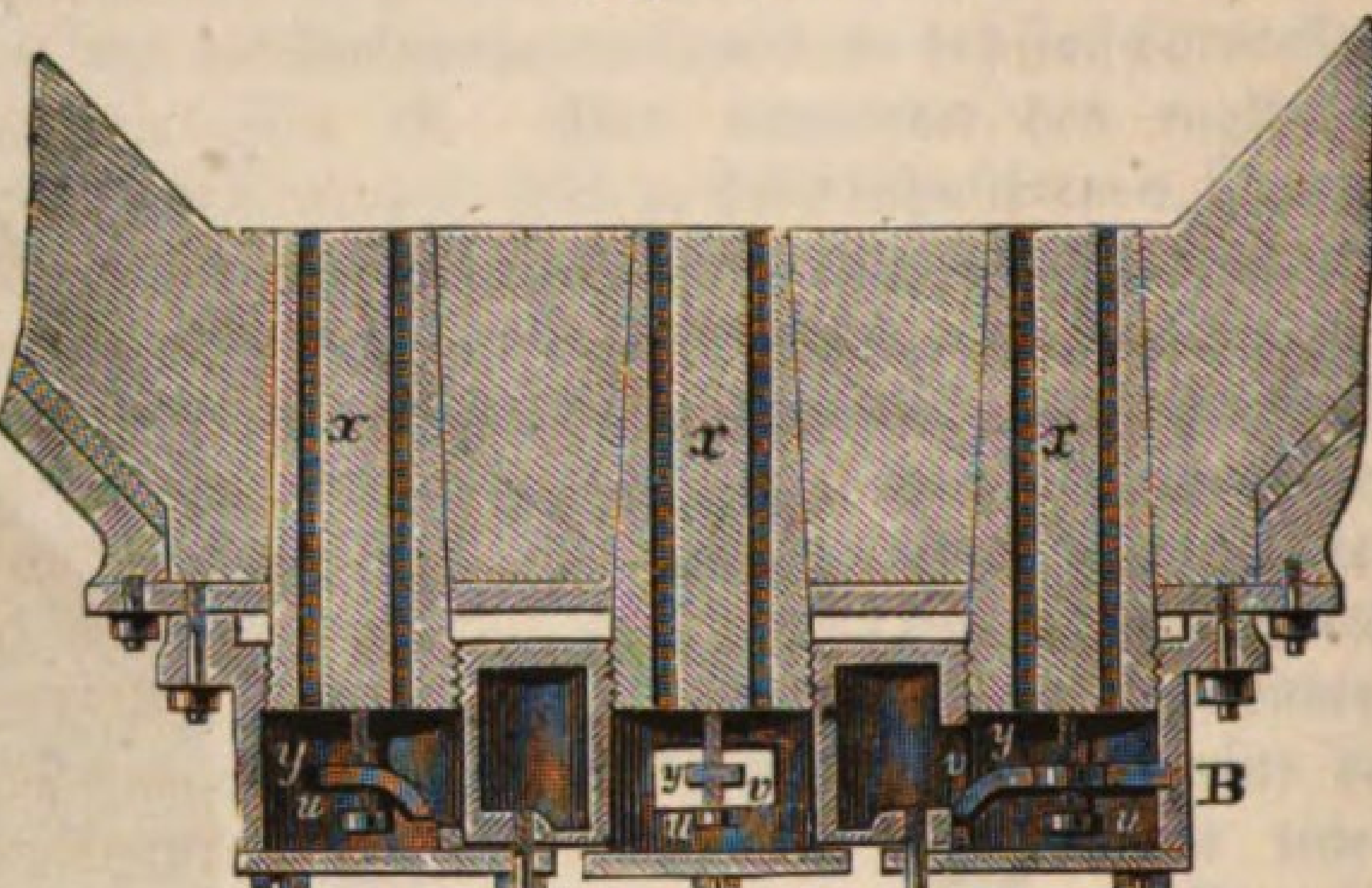
oxydiren und der als Graphit vorhandene Kohlenstoff in chemisch gebundenen übergeht, wobei nur ein geringer Theil davon bei dem Luftüberschuß zu Kohlensäure verbrennt. Die hauptsächlich durch Oxydation des Eisens

Fig. 533.



entstandene hohe Temperatur bleibt zunächst in den flüssigen Massen und geht nur zum geringen Theil in der gebildeten Kohlensäure weg, während dagegen in der folgenden Periode ein großer Wärmeverlust durch reichliche Kohlenoxydgasbildung stattfindet, ohne daß derselbe wieder hinreichend ersetzt wird. Soll deshalb der Proceß gelingen, so muß die in der ersten Periode erzeugte Wärme so groß sein, daß sie für die nächste Periode mit ausdauert. Hierauf ist von wesentlichem Einflusse die Beschaffenheit des Roheisens. Wendet man ein

Fig. 534.



weißes, den Kohlenstoff in chemisch gebundener Form enthaltendes Roheisen (Spiegeleisen, luckige und blumige Flossen) an, so tritt in der ersten Periode sofort eine Oxydation des Kohlenstoffs ein, die dabei entwickelte Wärme reicht nicht zum Flüssigerhalten der Masse aus und es erfolgt ein mit Schlacke gemengter dickflüssiger Stahl. Das geeignetste Material ist, wie bereits schon früher bemerkt (S. 400), ein graues gaares mangan-haltiges Roheisen mit nicht über $1^1/_2$ Proc. Silicium, aber möglichst frei von Schwefel und Phosphor. Der Graphit sowohl, als das Mangan verzögern in oben angegebener Weise die erste Periode und es kann sich ohne wesentliche Oxydation von Kohlenstoff durch Eisenverbrennung die erforderliche Hitze erzeugen. Diese berechnet sich nach Gruner zu 2233° und mit Zurechnung der Temperatur des flüssigen Roheisens von 1600 bis 1700° über 2900°, mehr als hinreichend, um Stabeisen flüssig zu erhalten (Schmelzpunkt bei 1800 bis 2000° C.).

Die Dauer der ersten Periode (4 bis 6 Minuten) richtet sich hauptsächlich nach der Größe der Roheisencharge und dem Graphit- und Siliciumgehalt des Roheisens. Man beurtheilt dieselbe, sowie auch den Verlauf der übrigen Perioden, nach den Erscheinungen in Flamme, Rauch und Funken, welche aus dem Hals der Retorte treten. In der ersten Periode ist die Flamme schwach leuchtend, röthlich, braun bis gelblich und bei dünnem Rauch findet ein Auswerfen von ziemlich viel rauchenden und strahlenden Funken verbrennenden Eisens Statt. Wegen Mangels an Kohlenoxydgas ist die Flamme mehr gelb gefärbt. In der **zweiten Periode** (**Koch-, Stahlbildungs-, Eruptionsperiode**) oxydirt sich hauptsächlich der Kohlenstoff und unter bedeutender Entwicklung von Kohlenoxydgas und lebhaftem Kochen werden bei starker, hellleuchtender blauer Flamme unter schwacher Eruption feurigflüssige Schlackenmassen ausgeworfen ohne Funkenregen von verbrennendem Eisen. Dieser 6 bis 8 Minuten dauernden Periode, in welcher Stahl gebildet wird, folgt dann die letzte, die **Frischperiode**, während welcher man die Oxydation des Kohlenstoffs so weit fortsetzt, daß Stabeisen oder selbst verbranntes Eisen entsteht, welchem man den zur Stahlbildung erforderlichen Kohlenstoff dadurch giebt, daß man am Ende der 5 bis 6 Minuten dauernden Periode

die Retorte neigt, durch deren Hals etwa 10 Proc. flüssiges Spiegeleisen einbringt und noch ganz kurze Zeit den Wind einwirken läßt oder ohne solchen das Spiegeleisen mit dem flüssigen Stabeisen durch Schwenken der Retorte mischt. Da in der letzten Periode neben der Kohlenstoffverbrennung, welche hauptsächlich auch in der ersten Periode durch oxydirtes Eisen stattfindet, sich wieder mehr Eisen oxydirt, so nimmt unter Erhöhung der Temperatur der Funkenregen an Intensität zu, die Flamme wird aber immer dünner, ihr Leuchten nimmt ab, es erscheint eine blauviolette Färbung mit grünen und blauen Streifen, zuletzt hört sie ganz auf und es erscheint nur noch ein von innen erleuchteter durchsichtiger Gasstrom bei völliger Ruhe im Innern der Retorte. Nachdem nun das Spiegeleisen zugemischt, kippt man die Retorte *A* um und entleert ihren Inhalt in eine bewegliche vorher glühend gemachte Gießpfanne *C* (Fig. 533), welche an dem Ende eines Balanciers *D* befindlich, mittelst eines hydraulischen Cylinders *G* gehoben und gesenkt und seitlich über die im Halbkreis aufgestellten angewärmten gußeisernen Formen der Reihe nach geführt werden kann. Je nachdem die Gießpfanne *C* leer oder voll ist, schiebt man mittelst einer Kurbel das Gegengewicht *E* vor- oder rückwärts. Die Gießpfanne hat am Boden ein mit einem Zapfen versehenes Loch, welches über die Gußformen gebracht und dann geöffnet wird. Eine Charge von 20 bis 60 Ctnr. ist sonach in 15 bis 20 Minuten verarbeitet. Die Stahlblöcke, welche aus angegebenen Gründen (S. 371) blasig ausfallen können, werden noch glühend unter schweren Hämmern gedichtet, nachdem sie vorher im Glühofen eine gleichmäßige Temperatur erhalten haben. Man hat 10 bis 17 Proc. Eisenverlust, wovon an 5 Proc. aufs Umschmelzen des Roheisens im Flammofen kommen können.

Schwedische Bessemermethode. Das flüssige Holzkohlenroheisen (30 bis 40 Ctnr.) wird weniger zweckmäßig direct aus dem Hohofen in den Frischofen abgestochen als zuvor in eine Gußpfanne abgelassen, in welcher man das Gewicht der Charge mittelst einer Schnellwage bestimmen kann. Man bringt das Zapfloch der Gußpfanne über den Einlaßtrichter *i* (Fig. 535a u. 535b) des feststehenden 4 Fuß weiten und 38 bis 50 Zoll hohen Bessemerofens *C*, dessen Hals *h* von 6 × 9 = 54 Quadratzoll Weite die ausgeworfenen Massen ꝛc. abführt. Die Oeffnung *k* hat 3 Zoll Quadrat. Aus dem Windkasten *A* strömt der Wind durch 19 Stück $^3/_4$-zöllige Düsen in den Ofen. Die gußeiserne, gegen das Mauerwerk geschlossene Wand *b* des Windkastens enthält angenietete Duten *c*, in welche gußeiserne eisenbeschlagene Stöpsel *d* eingesetzt werden, nachdem die Formsteine *a* eingeschoben. *g* gußeiserne Keile, nach deren Wegschlagen man durch Oeffnungen zu den Formen gelangen kann. *f* Stichöffnung.

Schon während des Einlassens des Roheisens durch *k* giebt man Wind von schwacher Pressung, den man allmälig verstärkt; dann wird *k* mit Lehmpfropfen verschlossen und auf *i* eine durch Gewichte beschwerte Gußeisenplatte gelegt. Man läßt alsdann, ähnlich wie bei der englischen Methode, die **erste** und **zweite Periode** verlaufen und kürzt dann die letzte, die **Frischperiode**, auf 1 bis 2 Minuten ab, um direct Stahl und nicht, wie bei jener, erst Stabeisen zu erhalten. Es erfordert sehr viel Uebung, stets ein Product von einer gewissen Härte zu erzielen; man ist jedoch bereits dahin gekommen, während mehrerer Wochen ein Product darzustellen, dessen Kohlenstoffgehalt nicht um $^1/_4$ Proc. variirt. Die Windpressung ist minder groß, als beim englischen Verfahren.

Man sticht den fertigen Stahl bei fast völlig abgesperrtem Winde durch Herausziehen des eisernen Stöpsels im Stiche und des darinliegenden Mauersteines in eine angewärmte Gußpfanne ab und entleert deren Inhalt in handwarm gemachte gußeiserne Coquillen.

Fig. 535a.

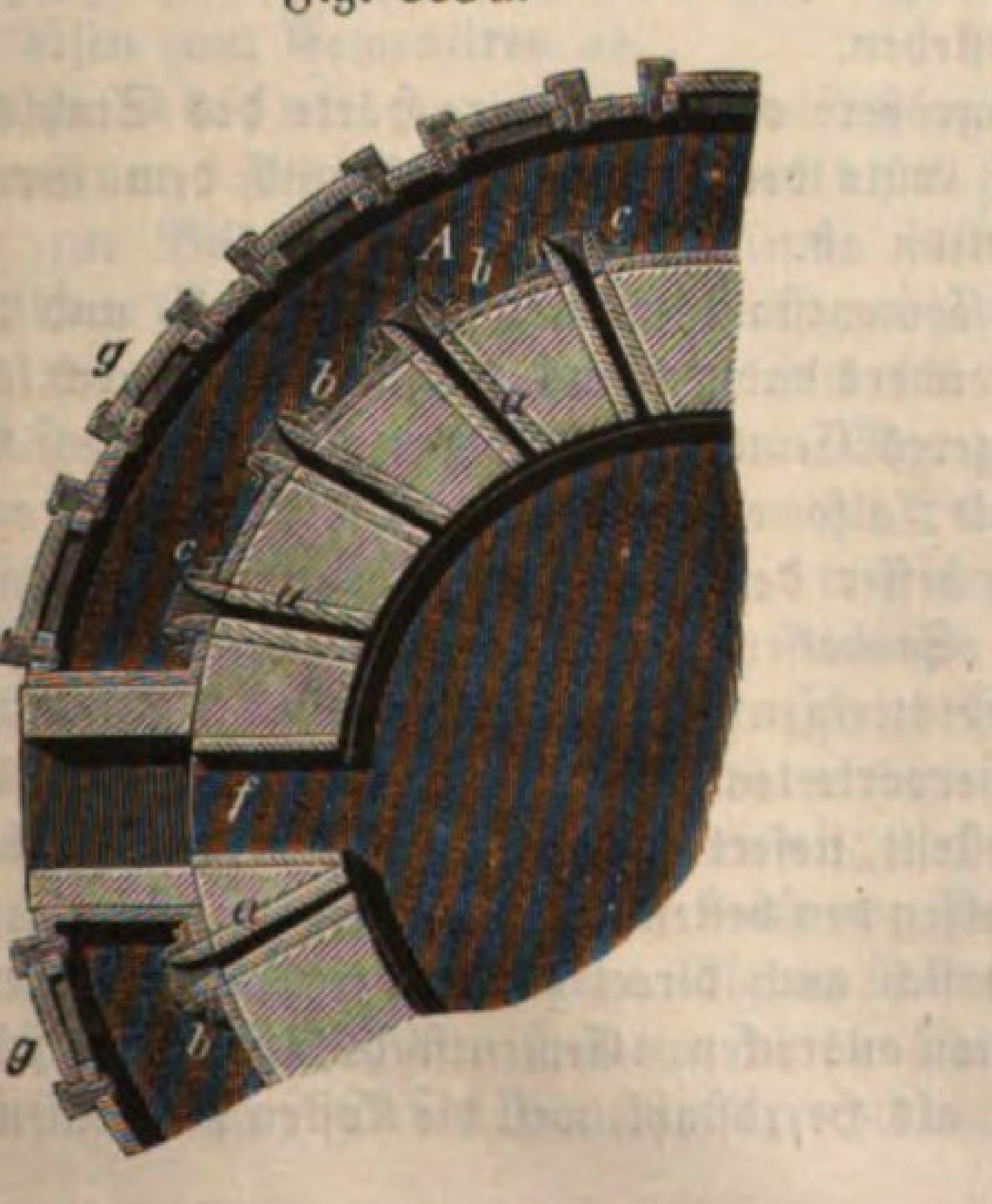
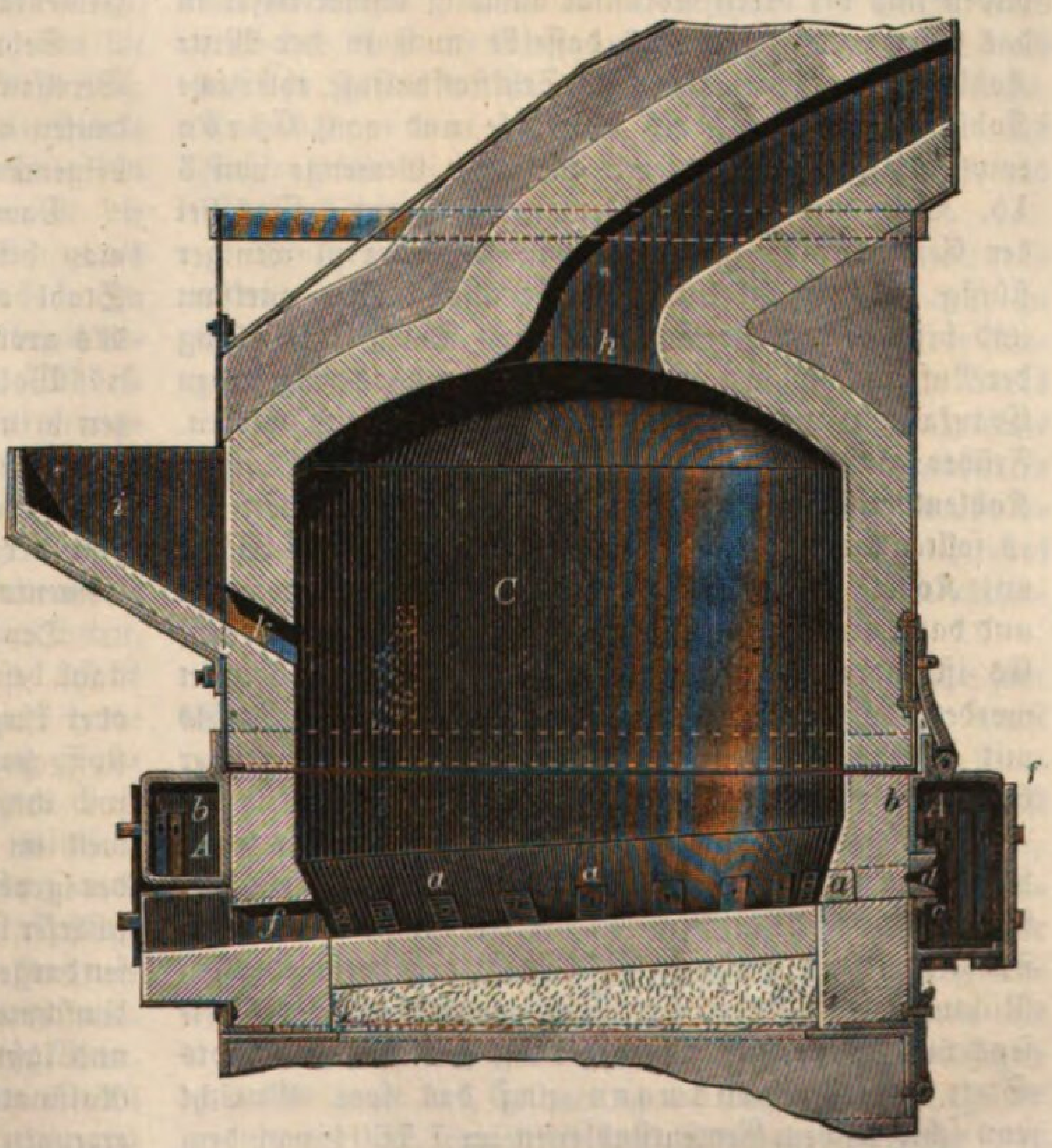


Fig. 535b.



Man erhält zu Edsken in Schweden aus dem Roheisen 70 Proc. reine Güsse und 8 Proc. Abfälle; 10 Proc. Auswurf gehen zur Eisensteinsbeschickung zurück. Bei 30 Ctnr. Einsatz dauert die erste Periode bis 17 Minuten, die zweite bis 6 und die dritte 1 bis 2 Minuten, je nachdem harter oder weicher Stahl dargestellt werden soll.

Wie bereits bemerkt (S. 400), ist der schwedische Stahl von besserer Qualität als der englische; eine von Eggertz angegebene colorimetrische Probe zur Bestimmung seines Kohlenstoffgehalts gestattet auch eine Classification, sowie das Bruchansehen und die Beobachtung des Verhaltens beim Ausrecken.

Stahlerzeugung aus Stabeisen. — A. Cementstahlfabrikation. Wenn Stabeisen in einem von der Luft abgeschlossenen Raume mit Kohle anhaltend geglüht wird, so nimmt dasselbe unter Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften Kohlenstoff auf und verwandelt sich in sogenannten Cementstahl. Obgleich das Eisen nicht zum Fluß gekommen ist, hat dasselbe nicht bloß oberflächlich, sondern auch in der Mitte, wenn auch weniger, Kohlenstoff aufgenommen, so daß eine Bewegung der kleinsten Theile im rigiden Zustande stattgefunden zu haben scheint.

Die Cementation wird bei Kupferschmelzhitze (1000 bis 1170° C.) ausgeführt, wobei der in dem Kohlenpulver (Cementirpulver) eingeschlossene, sowie der bei dem nicht ganz abzuhaltenden Luftzutritt anwesende Stickstoff der Luft mit dem Kohlenstoff Cyan und mit den Alkalien der Holzkohle dampfförmige Cyanalkalien erzeugt, welche zunächst auf die Oberfläche des Stabeisens kohlend wirken, eine dünne Kohleneisenschicht daselbst bilden und bei deren Porosität allmälig immer tiefer in das Eisen eindringen, bis dasselbe auch in der Mitte Kohlenstoff aufgenommen hat. Stickstoffhaltige, thierische Kohle ist wirksamer, als Holzkohle und nach Caron empfiehlt sich statt letzterer allein ein Gemenge von 3 Th. Kohle und 1 Th. kohlensaurem Baryt. Das bei der Cementirhitze gebildete Cyan-Baryum ist weniger flüssig, als Cyankalium, bleibt also länger wirksam und beschleunigt die Cementation. Durch Einwirkung der Luft auf Kohle gebildetes Kohlenoxydgas mag neben Cyankalium auch im minderen Grade kohlend wirken. Früher glaubte man an eine Wanderung der festen Kohlentheilchen ins Innere des fest bleibenden Eisens; es sollten äußerlich bei der directen Berührung des Eisens mit Kohle von diesem Kohlentheilchen aufgenommen und dann an die nächstliegenden wieder abgegeben werden. Es ist mehrfach, namentlich von Fremy behauptet worden, daß der Stickstoff in die Constitution des Stahls mit eingehe; derselbe scheint aber nur als Cyanerzeuger bei der Stahlfabrikation eine Hauptrolle zu spielen.

Die feinkörnige oder fadige Textur, welche das Eisen besaß, geht beim Cementiren in eine schuppige über; krystallinische Blättchen von oft einer Linie Durchmesser und mehr durchkreuzen sich nach den verschiedensten Richtungen, es findet eine Volumvergrößerung des Eisens und damit eine Verringerung des spec. Gewichts Statt. Nach Hausmann ging das spec. Gewicht von schwedischem Cementstahleisen = 7,7604 nach dem Cementiren in 7,7118 über. Beim Fortgang des Processes werden die Blättchen immer kleiner, die Farbe dunkler, bis zuletzt ein Product mit sehr feinkörnigem Gefüge und dunkler Farbe entsteht. Hieran, sowie an der Brüchigkeit der cementirten Stäbe läßt sich gewahren, ob das Stabeisen in Stahl übergegangen ist.

Deutlich körniges Gefüge, weiße Farbe und Geschmeidigkeit lassen auf Frischeisen, deutlich körniges Gefüge und dunkle Farbe auf einen weichen Stahl schließen. Bessere Stahlsorten haben, gewöhnlich der Breite der Stäbe parallel, zahlreiche Risse, welche beim gewöhnlichen Stahl größer werden und bis zur Außenseite der Stäbe gehen. Solcher Stahl ist sehr brüchig und nicht härter als Stabeisen, wird aber beim Ablöschen hart. Die Risse gehen beim Gärben nur sehr schwierig weg und treten oft erst zuletzt beim Poliren hervor.

Bei gutem Cementstahl haben die Stäbe ihre ursprüngliche Form und sind mit sehr kleinen Blasen zahlreich und fast gleichförmig überdeckt, daher auch der Name Blasenstahl statt Cementstahl. Diese Blasen entstehen wahrscheinlich dadurch, daß der aus den Cyanalkalien nach der Kohlung des Eisens entweichende Stickstoff aus dem Innern an die zähflüssig gewordene Oberfläche entwich. Nach neueren Beobachtungen entstehen solche Blasen nur an unvollständig geschweißten Stellen entweder in Folge des Vorhandenseins eines unschmelzbaren Körpers (Asche, Schlacke, Kalk) oder in Folge unvollkommener mechanischer Bearbeitung. In der Hitze bilden sich an solchen Stellen Hohlräume, in welche Gase eindringen und dann Blasenbildung hervorrufen. Die Menge und Größe der Blasen richtet sich hauptsächlich nach der Beschaffenheit des Eisens; je homogener, schlackenfreier letzteres und je rascher die Cementation, um so weniger Blasen zeigen sich.

Sehr große Blasen, besonders wenn sie in langen Streifen unregelmäßig auf dem Stabe vertheilt sind, deuten auf einen fehlerhaften Zusammenhang in Folge beigemengter Schlacken.

Damit der Stahl möglichst gleichartig wird, nimmt man beim Cementiren dünne Eisenstäbe und gärbt den Stahl oder schmilzt ihn um. Beim Ausrecken geht das grobblättrige Gefüge in ein feinkörniges über.

Wollte man das Eisen beim Cementiren zum Schmelzen bringen, so würde nicht Stahl, sondern mehr Roheisen entstehen.

Die größere oder geringere Härte des Stahls hängt von der Güte des Cementeisens und dem Grade der Cementation ab.

Der Cementstahl zeichnet sich vor Roh- und Puddelstahl besonders dadurch aus, daß man ihm durch längeres oder kürzeres Cementiren sicherer einen großen Kohlenstoffgehalt, also einen bestimmten Härtegrad ertheilen und ihn besser dem Bruchansehen nach sortiren kann, weil im Stabeisen kaum wahrzunehmende Fehler bei der grobblättrigen Textur des Cementstahls leichter und schärfer hervortreten. Gewöhnlich aus sehr reinem Stabeisen dargestellt, liefert derselbe nach vorherigem Gärben oder Umschmelzen den besten Instrumenten- und Werkzeugstahl und läßt sich auch direct zu minderen Stahlsorten ohne Raffination ausrecken. Cementstahl läßt sich meist billiger erzeugen, als Heerdstahl, weil die Kosten der Cementation,

sowie auch die für das Stabeisen wegen bedeutender Holzkohlenersparung sich vermindern, und nicht immer kann umgeschmolzener Heerdstahl den umgeschmolzenen Cementstahl ersetzen, meist noch weniger aber der billigere Puddelstahl.

Beschaffenheit des zu verwendenden Stabeisens. Der Cementstahl wird um so vollkommener, je besser das Eisen ist. Ein fehlerhaftes Eisen liefert stets einen unvollkommenen Stahl. In besonderem Rufe steht in dieser Beziehung das aus Danemoraeisensteinen erblasene schwedische Roheisen (S. 118), welches nach der Wallon- und Lancashireschmiede (S. 297) in Stabeisen verwandelt ist und daher auch wohl Cementstahleisen genannt wird.

Dasselbe hat eine gleichförmig körnige Textur, ist hart und frei von fremden Beimengungen und liefert einen ausgezeichneten Cementstahl, welcher bei richtiger Behandlung die größte Härte mit großer Elasticität vereinigt, beim Poliren lebhaften Glanz annimmt und häufiger im Feuer behandelt werden kann, ohne in Schmiedeeisen überzugehen. Die schwedische Stahlproduction beschränkt sich fast nur auf die Bereitung von Cementstahl, welcher größtentheils ungegärbt zur Anwendung gebracht wird. Die Hauptproduction von Cementstahl aus schwedischem Eisen findet aber in England, hauptsächlich in Yorkshire Statt, wo die mineralischen Brennstoffe in genügenderer Menge als in Schweden vorhanden sind und das schwedische Eisen unter sehr günstigen Bezugsbedingungen zu erhalten ist. Man zieht zum Cementiren gewöhnlich das von Fehlstellen freie Hammereisen dem Walzeisen, sowie Heerdfrischeisen dem Puddeleisen vor, welches letztere sich zwar leichter cementirt, in Folge nicht selten eingeschlossener Schlackentheilchen aber Ungänze im Stahl hervorbringt.

Was die Form der Stäbe betrifft, so zieht man die oblonge der quadratischen vor. Soll der Stahl roh, nicht raffinirt verwandt werden, so richtet sich die Stärke der Stäbe nach der Gestalt der daraus darzustellenden Waare; für den Zweck des Raffinirens variirt die Stärke von einigen Linien bis zu Zolldicke. Ein gutes Verhältniß ist 2 Zoll Breite und $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke. Zu dünne Stäbe schmelzen leicht und gestatten keine bedeutende Production. Brown wendet beim Puddelproceß erzeugtes, durch ein Sieb geschlagenes granulirtes Eisen zum Cementiren an.

Cementirpulver. Am geeignetsten zur Cementstahlbereitung sind kalireiche Laubholzkohlen, welche zur Bildung von die Kohlung beförderndem Cyankalium Veranlassung geben und im grobgepulverten, nicht staubartigen Zustande, am besten bei 1 bis 2 Linien Durchmesser, verwandt werden. Man zieht harte Kohlen den weichen vor, weil erstere mehr Schutz gegen den störenden Einfluß der äußeren unzersetzten Luft gewähren. Geglühte Kohlen sind weniger wirksam als frische. Kohkspulver eignet sich wegen seines Aschen- und meist Schwefelgehalts nicht. Kohlige Substanzen, wie Ruß, Leder, Horn ꝛc., wirken zwar günstig, gestatten aber meist keine bedeutende Production. Alle anderen Zusätze, wie Borax, Alaun, Natron, Asche, Salz ꝛc., sind entbehrlich. Die empfohlene Cementation mit Kohlenwasserstoff hat keinen allgemeinen Eingang gefunden. In England nimmt man nur Holzkohlen, gewöhnlich von allen Gattungen, obwohl man den harten Kohlen (Eichenkohlen) den Vorzug giebt. In Schweden kommt gewöhnlich Birkenkohle, in Deutschland, besonders in Westphalen, Buchenholzkohle in Anwendung.

Schmiedeeiserne Gegenstände, welche nur oberflächlich hart zu sein brauchen, werden dadurch mit einem Stahlüberzug versehen (Einsatzhärtung), daß man die Gegenstände in thierischer Kohle (Leder, Horn, schwarzgebrannten Knochen) in Tiegeln ꝛc. glüht oder die glühenden Gegenstände schnell mit Horn reibt oder sie mit gepulvertem Blutlaugensalz bestreut, sie im Feuer wieder erhitzt und dann ablöscht. Auch überzieht man sie man wohl kalt mit einem Brei aus Milch, Ruß, verkohltem Leder ꝛc., trocknet den Ueberzug rasch, glüht und löscht ab. Die genannten Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen wirken vorzugsweise durch die bei ihrer Zersetzung sich bildenden Kohlenstoffverbindungen, namentlich durch Cyan.

Verfahren beim Cementiren. Die in Stücke zerhauenen Eisenstäbe werden entweder flach oder auf der hohen Kante schichtenweise mit Cementpulver in die 3 bis 15 Fuß langen, 26 bis 36 Zoll breiten und 8 bis 36 Zoll hohen Cementirkästen oder Kisten gepackt, welche aus feuerfestem Thon, aus feuerfesten Ziegeln oder, wie zuweilen in England, aus feuerfesten Sandplatten angefertigt sind. Die Kästen sind der subtilste Theil beim Bau der Cementiröfen und von der Qualität des dazu angewandten Materials hängt ihre längere oder kürzere Dauer ab. Um die Luft möglichst vollständig abzuhalten, wird auf dem Boden eine Schicht feingeflößter Quarzsand ausgebreitet, welcher die etwa während des Brandes am Boden entstehenden Risse ausfüllen soll. Auch die Oberfläche der Masse wird entweder bloß mit Quarzpulver bedeckt oder zuvor noch auf den Inhalt der Gefäße eine Lage Lehm aufgebracht. Auch dämmt man wohl an die Seitenwände eine aus Kohlenlösche und Lehmwasser angemachte Masse 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll dick fest ein.

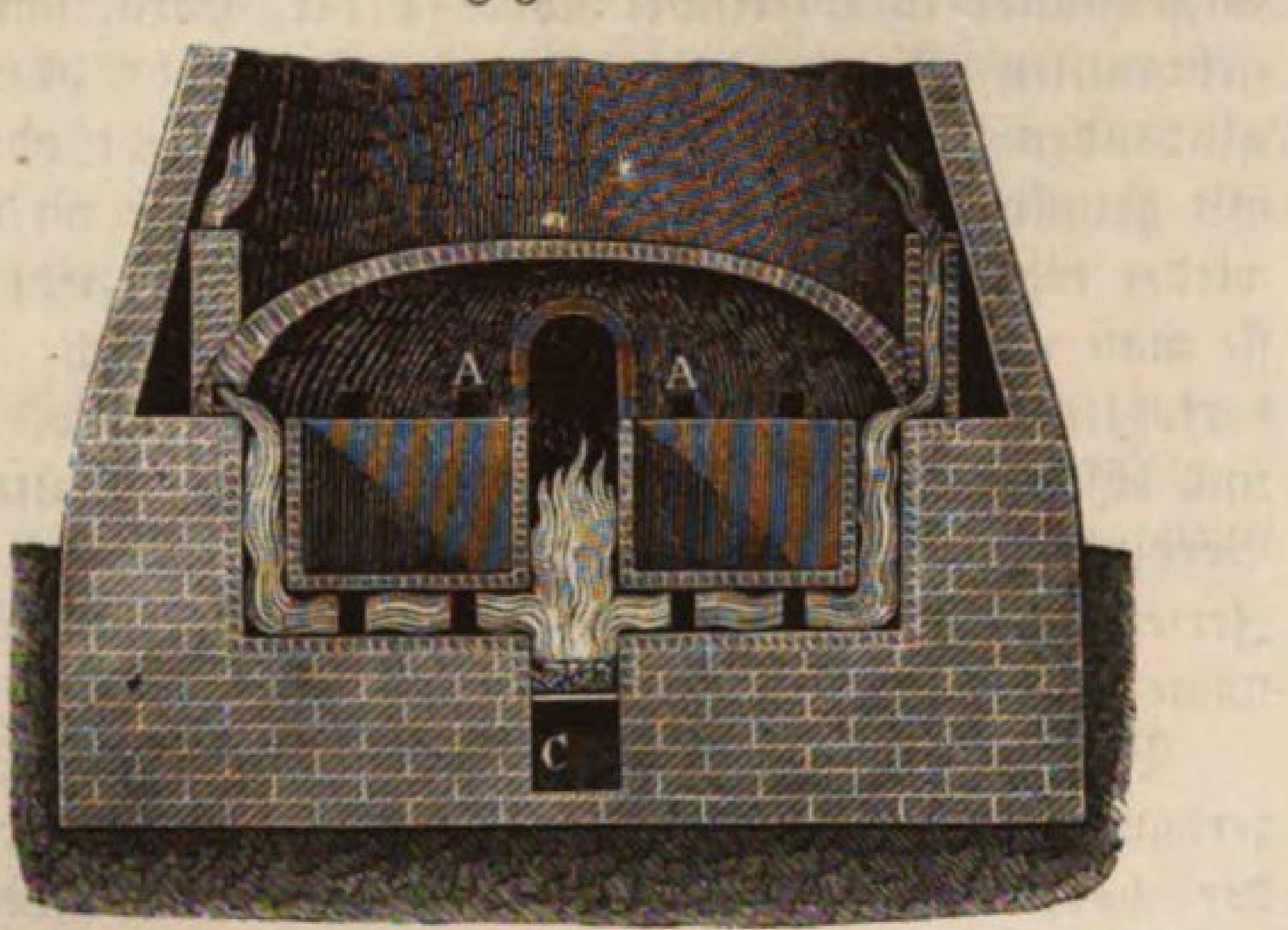
Die gefüllten Kästen werden in einem Cementirofen, dessen Construction hauptsächlich von dem zu Gebote stehenden Feuerungsmaterial und von der Anzahl der zu erhitzenden Kästen abhängt, so lange, 5 bis 10 Tage, gleichmäßig bis etwa zum Schmelzpunkte des Kupfers erhitzt, bis herausgenommene Probestücke auf dem Bruche und an der Oberfläche den beabsichtigten Grad der Kohlung erkennen lassen. Hierauf läßt man den Ofen sich mehrere Tage langsam abkühlen und entleert darauf die Kästen.

Die durch Glühfeuer mit Holzkohlen geheizten Cementiröfen sind kaum noch in Anwendung; meist werden die Kästen in Oefen von der allgemeinen Construction der Glasöfen durch Flammenfeuer mittelst Steinkohlen, Braunkohlen, Holz und brennbarer Gase erhitzt. Letztere erzeugt man entweder aus Brennmaterialabfällen (z. B. zu Mägdesprung am Harze) oder man benutzt die Gichtgase der Hohöfen (z. B. zu Friedrichsthal im Würtembergischen). Man hat Oefen mit 1, 2 und 3 Kisten, am meisten 2-kistige. Die 3-kistigen gestatten zwar eine Ersparung an Brennmaterial, geben aber leicht ein ungleichartiges Product; 1-kistige hat

man wohl für kleinere Productionen und zur Erzeugung einer bestimmten Stahlqualität. Das Gewölbe der Oefen ist entweder fest oder beweglich.

Die Oefen mit directer Feuerung haben entweder einen horizontalen oder einen Treppenrost. Bei den Oefen von ersterer Construction (Fig. 536) stehen zu beiden Seiten des Feuerungsraumes C auf Unter-

Fig. 536.



lagen die Cementirkästen A, so daß sie von der Flamme rings umspielt werden können. Der viereckige Heerdraum ist mit einem flachen Gewölbe überspannt und mit Zuglöchern versehen. Das Ganze steht unter einem Schornstein. Man gelangt zu den Kästen im Ofen durch eine an den kurzen Seiten des Ofens befindliche, während des Betriebes zugemauerte Oeffnung. Durch eine über den Kästen in der Mauer befindliche Oeffnung werden die Stäbe in und aus dem Ofen geschafft. Unter den Einsatzöffnungen befinden sich Probestaböffnungen. Ueber dem Gewölbe des Ofens werden wohl die Cementirkästen durch die abgehende Wärme gebrannt, letztere auch wohl noch anderweitig benutzt, z. B. zur Erzeugung von Dampf.

Dodds hat einen continuirlich gehenden Ofen construirt und dadurch sowohl, wie durch Abänderung der Bestandtheile des Cementirpulvers die Dauer des Cementirens von 7 bis 8 Tagen auf 3 bis 5 Tage reducirt, wodurch bei gleicher Qualität des Products bedeutend an Brennmaterial gespart wird. Statt der Cementirkästen wendet er vorn offene, über einer Feuerung liegende Retorten an und das Cementirpulver besteht aus Holzkohle mit einem Zusatz von etwa 6 Proc. Kalk und 2 Proc. calcinirter Soda.

Tunner hat in seinem Jahrbuche 1854 auf die Verschiedenheiten in der Construction der schwedischen, englischen, westphälischen und österreichischen Cementiröfen aufmerksam gemacht und einen Cementirofen mit Treppenrost für magere Steinkohlen oder Braunkohlenklein in Vorschlag gebracht.

Die Zusammensetzung einiger Cementstahlsorten ergiebt sich aus nachstehenden Analysen:

	Graphit.	Chem. geb. Kohlenstoff.	Silicium.
1)	6,080	0,416	—
2)		1,87	0,10

1) Weicher Cementstahl von Elberfeld nach Bromeis. 2) Englischer Cementstahl nach Berthier.

Beispiele für Cementstahlbereitung. a) In England zerhaut man die Schmiedeeisenstäbe in Stücke, welche etwa 0,051 Meter kürzer sind als die Cementirkästen, bedeckt deren Boden mit einer 0,08 Meter dicken Schicht Cementirpulver (S. 409), bringt darauf eine Lage flach oder hochkantig neben einander gestellter Eisenstäbe, dann folgen neue Lagen Cementpulver und Stäbe und auf die oberste Kohlenlage eine Schicht Quarzpulver. Binnen 24 Stunden bringt man die Kästen in Oefen mit Steinkohlenfeuerung rasch in Rothgluth und erhält die Temperatur bei einem Einsatz von 17600 Kilogr. Eisen 5 bis 9, gewöhnlich 7 Tage auf der Temperatur des schmelzenden Kupfers. An einem herausgenommenen Probestab ersieht man die Beschaffenheit des Stahls.

Nachdem sich der ganz geschlossene Ofen bis zur Dunkelrothgluth abgekühlt hat, öffnet man nach und nach die Zugänge und nimmt die Stahlstäbe gewöhnlich 8 Tage nach dem letzten Schüren heraus, so daß die Bearbeitung des obigen Einsatzquantums 17 bis 20 Tage erfordert.

Der Cementstahl wird entweder sofort benutzt oder zuvor durch Umschmelzen homogener gemacht oder durch die Cannelirung eines Walzwerkes gelassen, wo dann eine Stahlsorte von mittlerer Qualität erfolgt. Zur Erzeugung besserer Sorten wird der Cementstahl 2 bis 3 Mal raffinirt.

Das Umschmelzen ist gebräuchlicher als das Gärben, weil der Cementstahl beim Schweißen viel mehr Zeit erfordert als Rohstahl, bei den dabei erforderlichen vielen Hitzen leichter seine stahlartige Natur durch Verlust an Kohlenstoff einbüßt und keinen so vollständigen Zusammenhang erhält. Man bekommt beim Gärben leicht ein Product, welches entweder durch Vermehrung der Gleichartigkeit an stahlartiger Beschaffenheit einbüßt oder bei weiterer Verarbeitung wegen Ungleichartigkeit viel Ausschuß giebt.

b) In Schweden heizt man die Cementiröfen, welche nach englischem Muster zwei Cementirkästen enthalten, mit Holz. Von den Oefen mit 3 Kästen ist man abgegangen. Die beiden Kästen fassen 250 bis 350 Ctnr. Stabeisen, welche bei einem Aufwand von $1/6$ Wiener Klafter 36-zölligem Scheitholz pro Centner meist nach 9 bis 12 Tagen in Stahl verwandelt sind. Der rohe Cementstahl wird unter Schwanzhämmern oder Walzwerken ausgestreckt und in gewöhnlich offenen Schmiedefeuern oder in eigenen Glühfeuern mit Holzkohle ausgeheizt. Diejenigen Sorten, welche ganz gehärtet, gebrochen und dadurch sortirt werden sollen, werden nach vollendeter Schmiedung oder Walzung in Partien von mehreren Centnern in einem eigenen Ofen geglüht und noch glühend partienweise in einen mit durchströmendem Wasser gefüllten Härtetrog geworfen. Der beste schwedische Stahl kommt von Oesterby. Man verbraucht pro Centner Stahl $1/6$ Klafter Scheitholz und $1/2$ Cubikfuß Birkenkohle und beim Ausrecken zu den mittleren Dimensionen ($3/8$ Zoll Quadrat) 10 Cubikfuß Holzkohlen bei 6 Proc. Abbrand sammt dem Zugang beim Cementiren.

c) Zu Friedrichsthal im Würtembergischen wird Cementstahl bei Anwendung von Hohofengasen aus

Frischeisen und Renneisen dargestellt. Ersteres erfolgt aus reinen Brauneisensteinen mit wenig Rotheisensteinen, letzteres durch Einrennen von alten Eisenabfällen, hauptsächlich guten Schmiedeeisendrehspänen und Abfällen von der Stahlraffinerie in einem Holzkohlenfeuer.

Man giebt dem Cementstahleisen für den Zweck des Raffinirens eine Breite von 2 Zoll und eine Dicke von ½ Zoll; soll der Cementstahl roh verwandt werden, so richten sich die Dimensionen nach der Gestalt der daraus anzufertigenden Waare. Die Hohofengase werden 6½ Fuß unter der Gicht eines 28 Fuß hohen Holzkohlenofens aufgefangen und treten aus der 1 Quadratfuß Querschnitt enthaltenden Gasleitung durch 3 Schnauzen in den Cementirofen. Durch eine über den Schnauzen befindliche, durch einen Schieber zu regulirende Oeffnung tritt heiße Verbrennungsluft zu. Gase nebst Verbrennungsluft treten an der vorderen Längenseite des Cementirgefäßes durch 6 Canäle unter das Ofengewölbe, vertheilen sich in 7 auf der hinteren Langseite und 4 auf den kurzen Stößen befindliche abwärts führende Canäle, treten unter dem Gefäße durch convergirende Züge in drei verticale Schlote, von da in drei von einander getrennte horizontale Canäle und dann in die 30 Fuß hohe Esse. Der 7 Fuß lange, 2,4 Fuß breite und 3 Fuß hohe Cementirkasten hat einen 5 Zoll starken Boden und Seitenwände von 4 Zoll Stärke und besteht aus kleinen, stark gebrannten, gut zusammengeschliffenen feuerfesten Steinen, welche mit sehr magerer feuerfester Erde in der Weise gemauert sind, daß die Fugen der Steine auf den Steinen der Feuerungscanäle abbinden. Die inneren Gefäßwände sind mit einer mageren, an den Steinen gut haftenden feuerfesten Masse ausgekleidet. Die Wandungen des Ofens bestehen aus einem 5 Zoll starken feuerfesten Gemäuer, welches von einem nur 1 Fuß starken Rauhgemäuer umgeben ist. Das 2,8 Fuß über dem Kasten befindliche 1 Fuß starke feuerfeste Tonnengewölbe ist zur Verminderung der Abkühlung noch mit flach gelegten 2½ Zoll dicken Backsteinen belegt. Die Einsatzöffnungen an den kurzen Seiten des Ofens sind während des Betriebes mit doppelter verlorener Mauerung versetzt.

Soll das Gefäß, welches 50 bis 60 Ctnr. Eisen faßt, besetzt werden, so streicht man zunächst alle etwa vorhandenen Risse sorgfältig mit magerem Thon aus, bringt auf den Boden eine 1 Zoll dicke Schicht von geflößtem Quarzsand und darauf eine 1½ Zoll starke Schicht von mit Lehmwasser angemachter Kohlenlösche, welche durch ein Sieb mit 2 Linien Maschenweite geschlagen ist.

Eine solche Schicht wird 1½ Zoll dick auch an den Wänden des Gefäßes fest eingedämmt. Dann setzt man die Eisenstäbe flach in 4 bis 5 Linien starke Schichten von reiner gepochter Laubholzkohlenlösche, welche mit holzaschehaltigem Wasser angemacht wird. Die Kiste wird mit abwechselnden Schichten von beiden bis auf 6 Zoll unter dem Rande gefüllt, dann eine etwa 1½ Zoll dicke Schicht von der mit Lehm angemachten Lösche festgestampft, darauf eine 1 Zoll starke Lage eines dicken Lehmbreies aufgetragen, diese wieder mit einer 1 Zoll starken Schicht geflößtem Sand überdeckt, darauf eine Lage alter Ziegel- oder Barnsteinstücke, deren Fugen man mit magerem Lehm ausgießt, und zu oberst eine Sandhaube gegeben.

Nachdem die Einsatzöffnungen geschlossen, feuert man langsam an, verstärkt nach Ablauf eines Tages allmälig die Gasmenge, bis sie nach Ablauf des zweiten Tages die volle Höhe erreicht hat, worauf der Ofen bald auf die Temperatur des schmelzenden Kupfers, 1173° C., kommt. Nach 8- bis 10-tägigem Glühen, je nachdem man weichen oder harten Stahl haben will, ist der Brand vollendet. Man schließt alsdann die zur Esse führenden Züge, sowie alle Oeffnungen am Ofen sorgfältig, stellt die Hohofengase ab, macht nach 3 Tagen eine kleine Oeffnung in die verlorene Mauerung, zieht die Thonpfropfen aus den Putzöffnungen für die Züge, sowie aus den Spählöchern, beseitigt am vierten Tage die verlorene Mauerung ganz und beginnt am sechsten Tage mit dem Austragen der Kiste, so daß also ein Brand im Ganzen 15½ bis 17½ Tage dauert.

Der resultirende Stahl zeigt bei richtigem Härtegrad kleine Blasen, ist nach dem Erkalten spröde und hat 0,6 bis 0,8 Proc. dem eingesetzten Stabeisen gegenüber an Gewicht zugenommen.

B. Darstellung von Stahl durch Zusammenschmelzen von Stabeisen mit Gußeisen. Die hierher gehörigen Stahlsorten geben meist nur Waffenstahl, zuweilen Werkzeugsstahl, sind theurer wegen Erforderlichkeit von Tiegeln und haben seit Einführung des Bessemerns an Bedeutung verloren. Obersteiner schmilzt 7 Th. Spiegeleisen mit 17 Th. Schmiedeeisen zusammen; zu Reichenau nimmt man zu einer Tiegelfüllung 5½ Pfd. strahlige Flossen, 29½ Pfd. Eisenabfälle und ⅛ Lth. Braunstein. Uchatius schmilzt 1000 Roheisen mit 200 Stabeisen, 250 Spatheisenstein und 15 Braunstein; Obuchow Holzkohleneisen mit Eisen- und Stahlabfällen, Magneteisenstein, Titaneisenstein und Thon.

Die Beschickungen werden in feuerfesten Tiegeln und Heerdöfen geschmolzen, der Stahl in Formen gegossen, von den Zainen die Bärte abgeschliffen und dieselben unter wiederholtem Ausglühen ausgereckt. Auch durch Eintauchen von Stabeisen in flüssiges Roheisen hat man Stahl erzeugt.

C. Darstellung von Stahl durch Zusammenschmelzen von Stabeisen mit Kohle. Hierher gehört:

1) Bereitung von Wootzstahl (Damaststahl). Man begreift unter Damaststahl diejenigen Stahlsorten, welche in Folge der Zusammensetzung aus verschiedenen härteren und weicheren Carbureten nach dem Aetzen der polirten Oberfläche mit Säuren Schattirungen, bunte verworrene Aderzeichnungen von dunkler oder hellerer Farbe, sogenannten Damast haben. Beim Aetzen werden die der Säure zugänglichen Theile vertieft und durch Bloßlegung des Kohlenstoffs dunkler gefärbt, während die davon weniger afficirten erhaben und heller erscheinen und mit den dunkleren eine eigenthümliche, mehr oder weniger feine, aus grauen und weißen

Linien bestehende Zeichnung darstellen, welche oft einen gewissen Grad von Regelmäßigkeit hat. Man unterscheidet die Herstellung paralleler Streifen oder schraubenförmig gewundener Linien und Mosaik-Damascirung. Durch Umschmelzen und plötzliche Abkühlung verliert der Damaststahl seine Adern.

Man unterscheidet echten und unechten Damaststahl.

a) Der echte, orientalische, indische und persische Damaststahl, auch Wootz genannt, übertrifft den gewöhnlichen Gußstahl durch seine Härte, die selbst beim Anlassen sich wenig vermindert, und liefert das Material zu den berühmten persischen oder orientalischen Säbelklingen, Damascenerklingen.

Der echte ostindische Stahl wird auf die Weise angefertigt, daß man reinen sandförmigen Magneteisenstein in einem kleinen Schachtofen (Stückofen) mit Holzkohlen auf geschmeidiges Eisen verschmilzt. Die etwa 40 Pfd. schweren Luppen werden zur Schweißhitze gebracht, gehämmert und in mehreren Hitzen zu einer Stange oder der sonst verlangten Form ausgeschmiedet, wobei nur 12 Proc. sehr reines Stabeisen erfolgt. Die Eisenstäbe werden in kleine Stückchen zerschroten und etwa 1 Pfd. davon nebst einer abgewogenen Menge trockner Holzspäne von Cassia auriculata und einem Paar grüner Blätter von Asclepias gigantea oder Convolvulus longifolius in kleine von geschlämmtem Thon angefertigte Tiegel gethan und diese durch eingestampften Thon genau geschlossen. Nach dem Trocknen stellt man 20 bis 24 dieser Tiegel in einem Gebläseofen gewölbartig über ein Feuer und unterhält dieses $2^1/_2$ Stunden lang in größter Heftigkeit. Nach dem Erkalten des Ofens werden die Stahlklumpen aus den Tiegeln genommen und, weil sie wegen ihres bedeutenden Kohlenstoffgehalts nicht schmiedbar sein würden, in einem Gebläseofen anhaltend geglüht und endlich unter Handhämmern ausgeschmiedet. Die europäischen Schmiede pflegen den indischen Stahl nicht bearbeiten zu können, weil sie nicht genau die zu seiner Behandlung erforderliche richtige Temperatur kennen. Sein oft hoher Kohlenstoffgehalt (bis 18 Proc.) erschwert das Schweißen. Bei zu hoher Temperatur unter den Hammer gebracht, zerbröckelt er, bei zu niedriger Temperatur wird er hart und spröde. Das Härten der echten Damascenerklingen soll dadurch geschehen, daß man sie glühend an einem Rade befestigt, welches schnell umgedreht wird.

Man hat versucht, indische Magneteisenerze nach europäischem Verfahren im Hohofen mittelst Holzkohlen auf Roheisen zu verschmelzen, dieses mit Holzkohle zu frischen und dann durch Cementation in Stahl zu verwandeln. Allein dieser Stahl kommt in seinen Eigenschaften dem echten Wootz nicht gleich. Letzterer enthält nach vielfachen Untersuchungen geringe Mengen von Silicium, Aluminium, Nickel, Wolfram, Mangan ꝛc. und es ist seine eigenthümliche Zusammensetzung nur eine Folge der eigenthümlichen Schmelzprocesse.

Analysen von Damaststahl:

	Chem. geb. Kohlenstoff.	Graphit.	Silicium.	Mangan.	Nickel.	Wolfram.	Aluminium.	Kupfer.	Schwefel.	Arsen.
1)	1,2812		—	0,218	0,079	0,0518	—	—	—	—
2)	0,98		—	Spur	0,01	—	—	—	—	—
3)	1,1252		—	Spur	0,1400	Spur	—	—	—	—
4)	0,8565		—	Spur	0,3936	Spur	—	—	—	—
5)	0,99		—	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—
6)	1,0896		—	0,0703	0,0700	0,1000	—	—	—	—
7)	1,80		—	0,14	0,16	Spur	—	—	—	—
8)	1,300		—	Spur	0,210	Spur	—	—	—	—
9)	0,7758		—	Spur	—	Spur	—	—	—	—
10)	1,131		0,500	—	—	—	0,055	0,300	0,014	—
11)	1,50		0,600	—	—	—	—	—	0,175	0,136
12)	1,336	0,312	0,043	—	—	—	—	--	—	—

1) und 2) Wootzkönig aus Constantinopel nach Luynes. 3) und 4) Desgleichen aus Persien. 5) Desgleichen von Aleppo. 6) Ausgeschmiedeter orientalischer Damaststahl. 7) Große Klinge eines indischen Dolches. 8) Persische Klinge. 9) Alte Damastklinge, vergoldet. 10) Damaststahl von Slatoust nach Ivanoff. 11) Wootz. 12) Indischer Wootz nach Henry.

b) Unechter, künstlicher Damaststahl ist von Luynes mit gutem Erfolge durch Nachahmung des indischen Verfahrens dargestellt worden, indem er weiches Eisen mit Kohle, Wolfram, Nickel- und Manganverbindungen zusammenschmilzt, welche die Vorzüglichkeit des Stahls zu bedingen scheinen. Orland schmilzt Stahl mit $^1/_2$ bis 25 Proc. Wolframmetall zusammen, wobei ein verschieden harter und dichter Stahl von vorzüglich guter Beschaffenheit erfolgen soll. Auch schweißt man wohl härtere und weichere Stahlplatten zusammen, arbeitet sie gehörig durch einander und erhält dadurch einen Damast, der große Biegsamkeit, Elasticität und Härte besitzt, aber nicht die schöne gewässerte Damascirung der echten Klingen hat. Einen dem echten sehr ähnlichen Damaststahl erzeugte Bréant durch Schmelzen von 100 Theilen Stabeisen mit 2 Theilen Lampenruß oder durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit oxydirten Eisenfeilspänen.

Ein französischer künstlicher Wootz enthielt 1,65 Proc. Kohle und 0,10 Silicium.

2) Bereitung von Howell's homogenem Patenteisen. Dieses Product, die kohlenstoffärmste, weichste und zähste Sorte Stahl, wird am häufigsten durch Zusammenschmelzen von sehr reinem Stabeisen mit $^1/_{50}$ bis $^1/_{140}$ Holzkohlenpulver, zuweilen aber auch durch Zusammenschmelzen von Stabeisen mit Gußstahlabfällen oder von Stabeisen mit Spiegeleisen dargestellt. Dasselbe dient hauptsächlich statt Eisenbleches zum Beschlagen der Schiffe, indem es der Einwirkung des Meerwassers besser widersteht, als dieses; ferner verfertigt man daraus dauerhafte Eisenbahnschienen, Röhren, Dampfkesselbleche ꝛc. Dieses Product ist seiner Natur nach dem englischen Bessemerstahl nahe

verwandt und läßt sich ebenfalls, wie dieser, nicht härten.

Raffination des rohen Stahls. Heerd-, Puddel- und Cementstahl werden entweder direct zu den erforderlichen Dimensionen ausgereckt oder behuf Erlangung von größerer Gleichartigkeit und Festigkeit durch Packetiren und Schweißen (Gärbstahl, von Garbe, Packet) oder durch Umschmelzen (Gußstahl) raffinirt.

A. Stahlgärben. Im Vergleich zum Umschmelzen liefert das Gärben ein weniger gleichmäßiges Product, erfordert mehr Zeit und Brennstoff, der Erfolg hängt hauptsächlich von der Geschicklichkeit des Arbeiters ab und mindere Stahlsorten verlieren dabei durch oxydirende Einwirkung der Flamme einen Theil ihres Kohlenstoffgehalts (der Stahl steht ab), so daß sie von ihrer Stahlnatur einbüßen.

Behuf des Gärbens werden quadratische oder oblonge Stäbe von rohem Stahl (Gärbstempel und Schienen) in einem Heerde bei Zutritt von Gebläseluft oder in einem Flammenglühofen glühend gemacht, mittelst eines Hammers gerade gerichtet (Abschienen), daraus Bündel (Garben, Packete), z. B. von etwa 15 Zoll Länge und 5 bis 9 Zoll Höhe formirt, diese in Gärbfeuern oder Schweißöfen schweißwarm gemacht und hierauf unter einem Hammer ganz gemacht und ausgereckt. Zuweilen wird das Gärben noch mehrere Male zur Erhaltung eines gleichmäßigeren Products wiederholt, wobei der Kohlenstoffgehalt des Stahls nicht zu sehr abnehmen darf.

B) Gußstahlbereitung. Wie bereits bemerkt (S. 369), begreift man unter Gußstahl nicht allein durch Umschmelzen von Heerd-, Puddel- und Cementstahl raffinirten Stahl, sondern überhaupt diejenigen Stahlsorten, welche durch ein Tiegelschmelzen von Roh- und Stabeisen, Stabeisen und Kohlenstoff ꝛc. hervorgehen. Hier soll nur von dem Gußstahl in ersterer Bedeutung die Rede sein.

Zur Bereitung des zuerst von Huntsmann im Jahre 1740 fabricirten Gußstahls in England, Frankreich und Schweden wendet man ganz allgemein Cementstahl an, in Oesterreich und an mehreren anderen Orten Deutschlands Rohstahl und Puddelstahl, besonders in den westphälischen Gußstahlfabriken.

Das Verfahren der Gußstahlbereitung ist überall dasselbe, bestehend im Schmelzen in einem oder mehreren geschlossenen Tiegeln, im Ausgießen des geschmolzenen Stahls in eiserne Formen und in der weiteren mechanischen Bearbeitung der Stahlbarren. Die Qualität der verschiedenen Gußstahlsorten hängt fast ausschließlich von der Beschaffenheit des angewandten Rohmaterials ab und es besteht die Hauptkunst darin, für jede Sorte des zu erzeugenden Gußstahls den Einsatz richtig zu wählen. Cementstahl aus schwedischem und russischem Stabeisen ist das vorzüglichste Material zur Darstellung des besten Instrumentengußstahls; auch eignet sich ein guter, genau sortirter Rohstahl trefflich zu feineren Gußstahlsorten. Dagegen wird der Puddelstahl hauptsächlich in Westphalen (Krupp in Essen und Meyer in Bochum) zur Darstellung von Massen- oder Maschinengußstahl (z. B. zu Gezähestücken, Maschinentheilen, Achsen, Federn und Bandagen für Eisenbahnen, Walzen, Glocken, Flinten- und Geschützröhren u. dgl.) verwandt.

Bei diesem Stahl, welcher nicht in Stäben von gewöhnlichen Dimensionen, sondern in Massen von vielen Centnern Gewicht hergestellt werden muß, kommt es nicht auf eine vorzügliche Härte, wohl aber auf die größte Gleichförmigkeit, Dichtigkeit und möglichst große Zähigkeit an.

Die Zusammensetzung verschiedener Gußstahlsorten ergiebt sich aus nachstehenden Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
Chemisch gebundener Kohlenstoff	0,95	1,7581	1,5776	1,33	1,33	0,625	0,65	0,65	0,94	1,428	1,18	nicht	best.
Graphit	0,22												
Silicium	—	—	—	0,05	—	—	—	0,04	0,08	0,52	0,33	0,24	0,44
Nickel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	—	—
Kobalt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Kupfer	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30	—	—
Mangan	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,92	Spur	0,03	0,10
Phosphor	—	—	—	—	—	0,03	0,08	0,07	0,11	—	0,02	0,02	0,02
Arsen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,93	At.	0,12	0,01
Antimon	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,18	—	—	—
Schwefel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	—	0,05	0,07

1) Bester englischer Gußstahl von Sheffield nach Bromeis. 2) Guter englischer Gußstahl nach Karsten. 3) Derselbe raffinirt. 4) und 5) Englischer Huntmannsstahl. 6) Englischer Gußstahl. 7) Französischer Gußstahl. 8) Desgleichen beste Sorte. 9) Desgleichen zweite Sorte. 10) Desgleichen nach Schafhäutl (unwahrscheinliche Zusammensetzung). 11) Krupp's Gußstahlgeschütz, welches beim ersten Schuß zersprang. 12) und 13) Gußstahl ohne und mit Braunstein geschmolzen nach Dick.

Verfahren bei der Gußstahlbereitung. Der zum Umschmelzen gelangende, meist zu dünnen Stangen ausgereckte, gehärtete Stahl wird entweder in kurze Stücke von etwa $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Cubikzoll oder in längere und kürzere Stücke zerschlagen, welche ersteren man aufrecht in die Tiegel stellen und dazwischen die kleineren Stücke thun kann. Zuweilen giebt man zu dem Stahl noch gewisse Zuschläge, wohin hauptsächlich gehören: Kohle, um einen zu kohlenstoffarmen Stahl härter, zuweilen unschweißbar zu machen; Wolfram zur Erhöhung der Zähigkeit und Härte des Stahls (1 bis 3 Proc.) in Gestalt von 2 bis 3 Proc. reducirtem Wolframerz; Braunstein und Kohle oder Kohlenmangan zur Erzielung größerer Zähigkeit und Hämmerbarkeit, wahrscheinlich

dadurch herbeigeführt, daß das Mangan schädliche Stoffe entfernt; ein größerer Mangangehalt macht den Stahl härter und brüchiger.

Einen sehr wesentlichen Theil des Schmelzapparats machen die Schmelztiegel aus, da von ihrer Dauer die ökonomischen Resultate wesentlich abhängen. Dieselben werden aus möglichst feuerfestem Thon hergestellt, dem man wohl schon gebrannten Thon (Chamotte) und Holzkohlen- oder Kohksklein beimengt. Die Feuerbeständigkeit wird bei nicht zu hohen Temperaturen auch durch einen Kieselsäurezusatz gesteigert, bei der hohen Temperatur der Stahlschmelzöfen aber ist ein Thon um so feuerbeständiger, je mehr Thonerde er enthält. In besonderem Rufe der Feuerbeständigkeit stehen die Thone von Stourbridge in England, von Forges in Frankreich und von Andenne in Belgien. Aus ersterem Material allein bereitete Tiegel halten bis 6 Schmelzungen aus, sonst ist man wohl zufrieden, wenn man 3 Mal in ein und demselben Tiegel schmelzen kann.

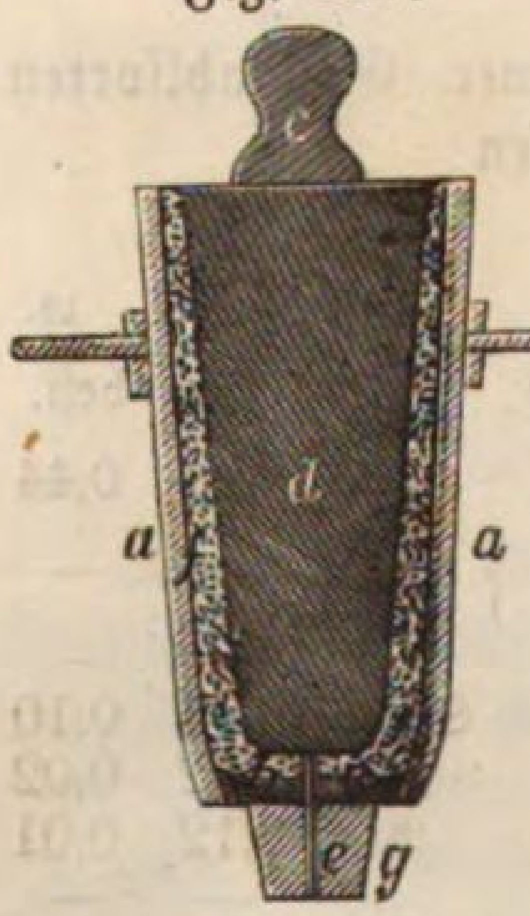
Die Zusammensetzung verschiedener feuerfester Thone ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

	Kieselsäure.	Thonerde.	Magnesia.	Kalkerde.	Eisenoxyd.	Alkalien.	Wasser.	Organische Substanzen.
1)	63,7	20,7	—	—	4,0	—	10,3	
2)	46,1	38,7	—	—	—	—	12,8	
3)	45,25	28,77	—	0,47	7,72	—	17,34	—
4)	69,993	19,050	—	—	2,702	—	6,800	—
5)	64,85	22,37	—	0,53	3,35	—	8,50	—
6)	65,0	24,0	—	—	—	—	11,0	—
7)	52,0	27,0	—	—	2,0	—	19,0	—
8)	42,0	40,9	0,1	1,3	Spur	—	14,7	
9)	59,01	24,26	0,72	1,32	4,04	1,20	10,24	—

1) bis 5) Thon von Stourbridge resp. von Berthier, Le Play, Salvétat, Heeren und Seffström. Berthier fand einen englischen Gußstahltiegel zusammengesetzt aus: 71 Kieselerde, 23 Thonerde und 4 Eisenoxyd. 6) Thon von Forges nach Berthier. 7) Thon von Andenne nach Demselben. 8) Thon von Stannington nach Le Play. 9) Thon von Schöningen im Solling nach Streng.

Die Schmelztiegel werden in England auf die Weise angefertigt, daß man den aufgeweichten Thon mit Chamotte mengt und durch Treten bearbeitet. Zum Formen der Tiegel dient eine eiserne Form *a* (Fig. 537), deren in der Mitte mit einem Loche *b* versehener Boden *c* beweglich ist und auf einem Falze ruht, so daß er nach innen herausgeht. Man wirft einen Klumpen Thon in die Form, drückt einen eisernen Mönch *d*, von der Größe der Höhlung des Tiegels und unten in der Mitte mit einem zapfenförmigen Ansatz *e* versehen, zuerst aus freier Hand ein und treibt ihn dann mit einem schweren Hammer ein, wobei der Zapfen durch das Loch des Bodens geht.

Fig. 537.



Hierauf wird der überquellende Thon abgestrichen, der geölte Kern herausgezogen, der Rand des Tiegels *f* mit einem Messer von der ebenfalls geölten Form abgelöst und das Ganze auf einen Untersatz *g* gestellt, wobei die Form durch ihr eigenes Gewicht herabsinkt, während der nach oben zusammengezogene Tiegel *f* auf dem Boden *c* der Form stehen bleibt. Nachdem derselbe vom Boden abgehoben und das Loch zugemacht ist, wird er an der Luft getrocknet, im Temperofen allmälig bis zur Hellrothgluth erhitzt und aus diesem gleich in den Stahlschmelzofen gebracht.

Zur Sollinger Gußstahlfabrik im Hannoverschen besteht die hölzerne Nonne aus mehreren, durch Ringe zusammengehaltenen und mit Leinwand überkleideten Theilen, welche demnächst nach dem Eintreiben des Mönchs in die mit Thon gefüllte Nonne auseinandergenommen werden, worauf man die am Tiegel kleben bleibende Leinwand entfernt.

Ein Tiegel (Fig. 538) von 15 bis 16 Zoll Höhe, 6½ bis 7 Zoll unterem und 8 Zoll oberem äußeren Durchmesser bei 1½ Zoll Stärke im Boden und 1 Zoll an den Wänden faßt 25 bis 30 Pfd. Schmelzmaterial.

Fig. 538.



Bei Darstellung von Massengußstahl hat man Tiegel bis zu 90 Pfd. Fassungsraum. Dieselben werden demnächst mit Deckeln versehen und auf Untersätze (Käse) gestellt.

Beim Schmelzen des Stahls in Graphittiegeln soll eine Einwirkung des Graphits nicht stattfinden.

Die Stahlschmelzöfen sind Gefäßöfen, welche entweder zwei oder mehrere Tiegel fassen und seltener mit Holzkohlen und Steinkohlen als mit Kohks gespeist werden, welche letztere leicht die größte Hitze geben und durch bloße Zugluft, seltener durch unter den Rost geleitete Gebläseluft verbrannt werden.

Bei Anwendung von Unterwind findet die Verbrennung ungleichmäßiger Statt, als bei bloßer Zugluft, weil sich der Rost leichter und ungleichmäßig zuschlackt, sich schwieriger reinigen läßt und die Schlacke Düsen bildet, durch welche der Windstrom gegen die Tiegel gerichtet wird und diese zerstört. Man wendet am häufigsten zweitiegelige Oefen an; viertiegelige gestatten zwar eine Brennstoffersparung, aber die Verbrennung findet ungleichmäßiger Statt und es wird ein geübteres Personal erfordert.

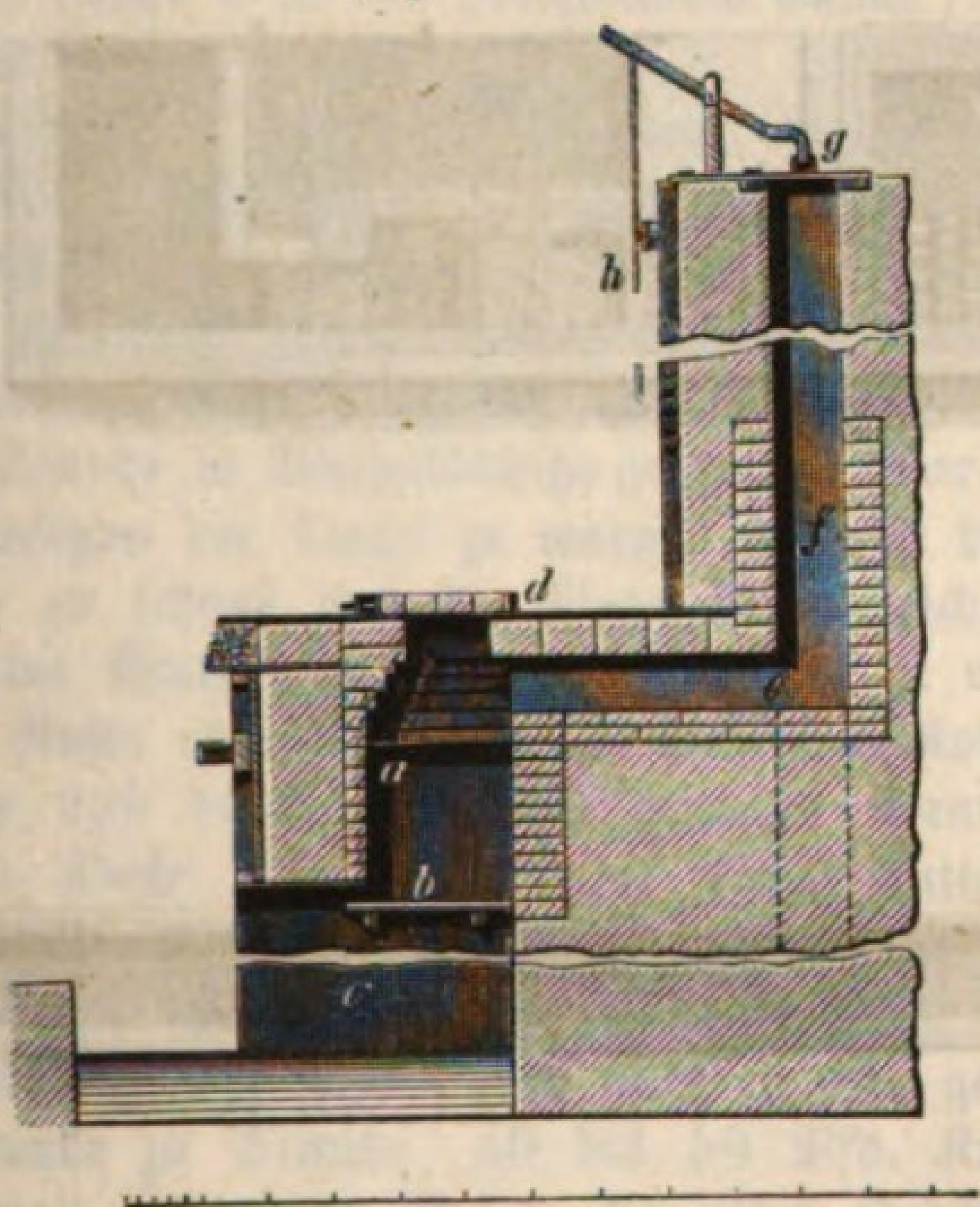
Oefen mit Steinkohlenfeuerung nehmen eine größere Anzahl Tiegel auf und gestatten eine größere Production, auch werden die Tiegel mehr geschont, dagegen erfordern sie ein geübteres Arbeiterpersonal, die Hitze wird weniger vollständig ausgenutzt und Unterhaltungs- und Anlagekosten sind höher.

Hinsichtlich der Größe der Production und der besseren Ausnutzung der Hitze haben sich neuerdings Siemens' Gußstahlöfen mit Regeneratorofen sehr em-

pfohlen; eine größere Anzahl Tiegel wird unter Zuführung von heißer Gebläseluft durch brennbare Gase stark erhitzt, welche ebenfalls zuvor durch einen Raum mit glühenden Steinen (Regeneratorofen) gestrichen sind und sich stark erhitzt haben. Die Steine werden durch die abgehende Flamme aus dem Gußstahlofen glühend gemacht. — Die neuerdings zu Montataire in Frankreich angestellten Versuche, Stahl in einem Flammofen unter einer neutralen Schlackendecke ohne Tiegel einzuschmelzen, sind zwar nicht ungünstig ausgefallen, ließen jedoch hinsichtlich der Ofendauer und auch der Größe der Production noch zu wünschen.

Oefen *a* (Fig. 539) für 2 Tiegel, welche auf Unter-

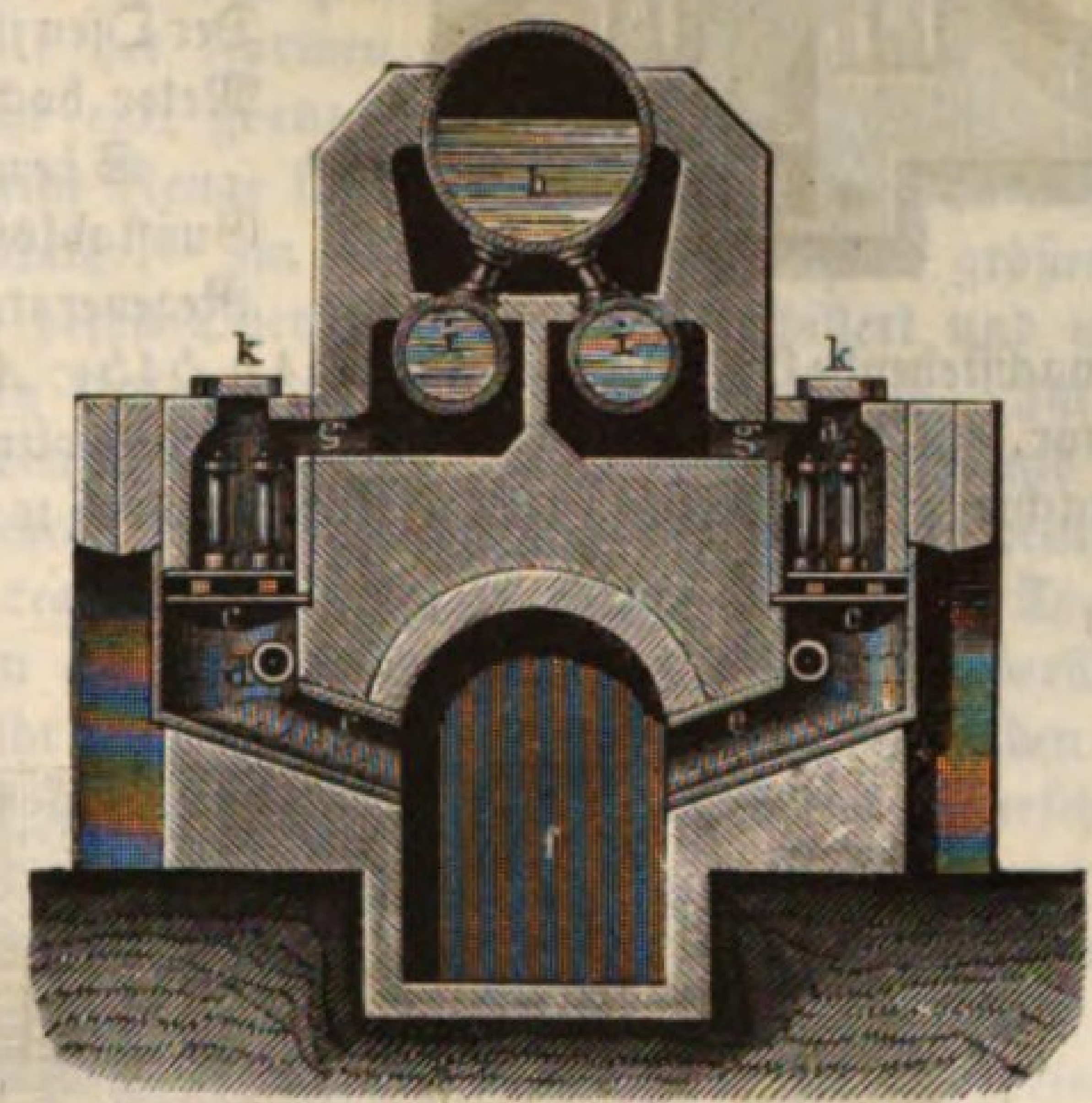
Fig. 539.



sätzen (Käsen) auf dem Roste *b* stehen, haben etwa 3 Fuß Höhe, 2 Fuß Länge und $1\frac{1}{3}$ Fuß Weite oder 2 Fuß bis 2 Fuß 3 Zoll Quadrat mit einem 6 bis 7 Fuß tiefen Aschenfall *c*. Die beweglichen Roststäbe lassen eine leichte Reinigung von Asche zu. Die Oefen, zuweilen nach oben etwas zusammengezogen, sind mit einem Deckel *d* von feuerfesten Steinen versehen, die in Stabeisenrahmen eingemauert und festgeschroben sind. Unter dem Deckel weg führt ein Fuchs *e* von etwa 8 Zoll Breite und 6 bis 9 Zoll Höhe in die bis 60 Fuß hohe Esse *f* von 10 bis 12 Zoll im Gevierte mit Temper *g* und Zugstange *h*. Es können mehrere solche Oefen reihenweise neben einander stehen und eine gemeinschaftliche Esse haben.

Eine wohlfeilere Construction, Beschleunigung und Erleichterung der Arbeit, Ersparung an Brennmaterial und Arbeitslöhnen, Verminderung des Abganges und Verbesserung des Products sollen Jackson's Doppelöfen mit einem einzigen Aschenfall gestatten (Fig. 540). *a* Schmelzofen, in welchem die Tiegel *b* auf einem Roste *c* stehen, unter welchen durch die Röhre *d* Gebläseluft geblasen wird, wobei man den Aschenfall gehörig verschließt. Die Feuerung geschieht mit Kohks, man kann aber mit Hülfe von Gebläseluft auch Brennmaterialien von geringerer Güte, wie Steinkohlen, Anthracit ꝛc. anwenden. Die Asche fällt durch die Canäle *e* in den gemeinschaftlichen Aschenfall *f*, von wo aus man durch die Canäle hindurch den Rost reinigen kann. Die durch die Canäle *g* abziehende Flamme kann

Fig. 540.



man, bevor sie in die Esse gelangt, zur Dampferzeugung in einem Dampfkessel *h* mit den Siederöhren *i*, zur Erhitzung der Gebläseluft ꝛc. benutzen. *k* Deckel des Ofens. Gehen Tiegel durch, so fällt der auströpfelnde Stahl auf die in den Canälen *e* befindlichen eisernen Platten und mengt sich nicht mit der Asche. Ganze Höhe des Ofens von der Hüttensohle bis zum Ofendeckel 2,5 Meter, bis zum Rost 0,9 Meter.

Sollen schwerere Gußstahlstücke von 400 Kilogr. und mehr Gewicht gegossen werden, so wendet man Oefen mit vielen Tiegeln (Fig. 541 und 542)

Fig. 541.

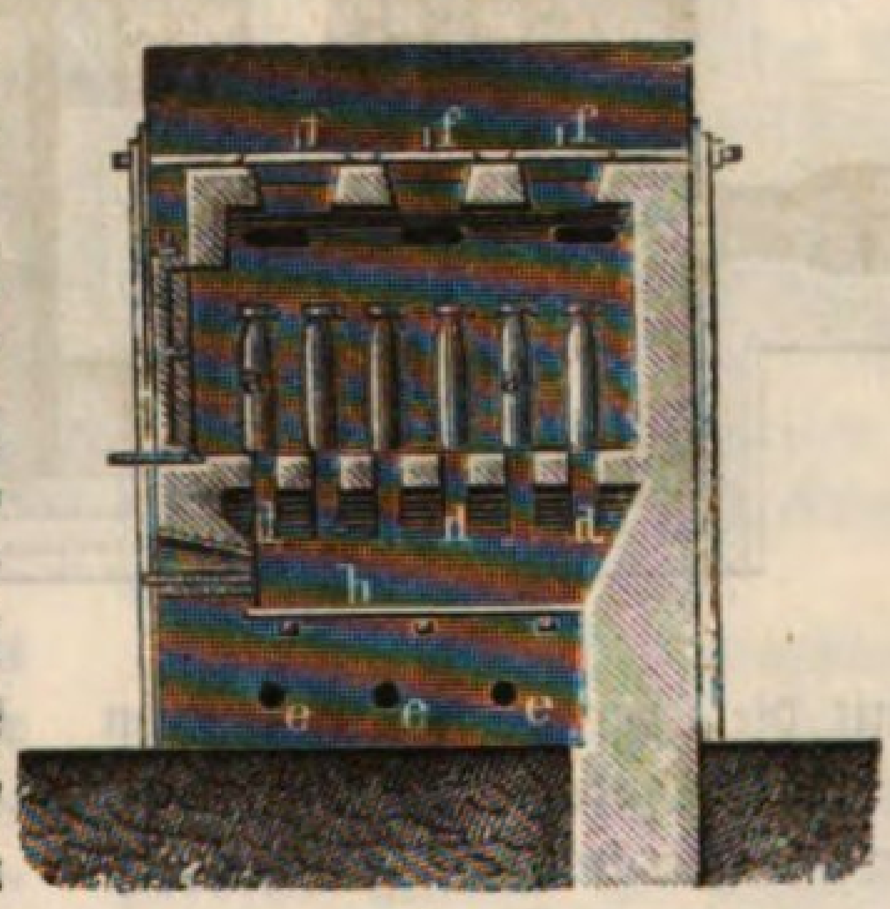
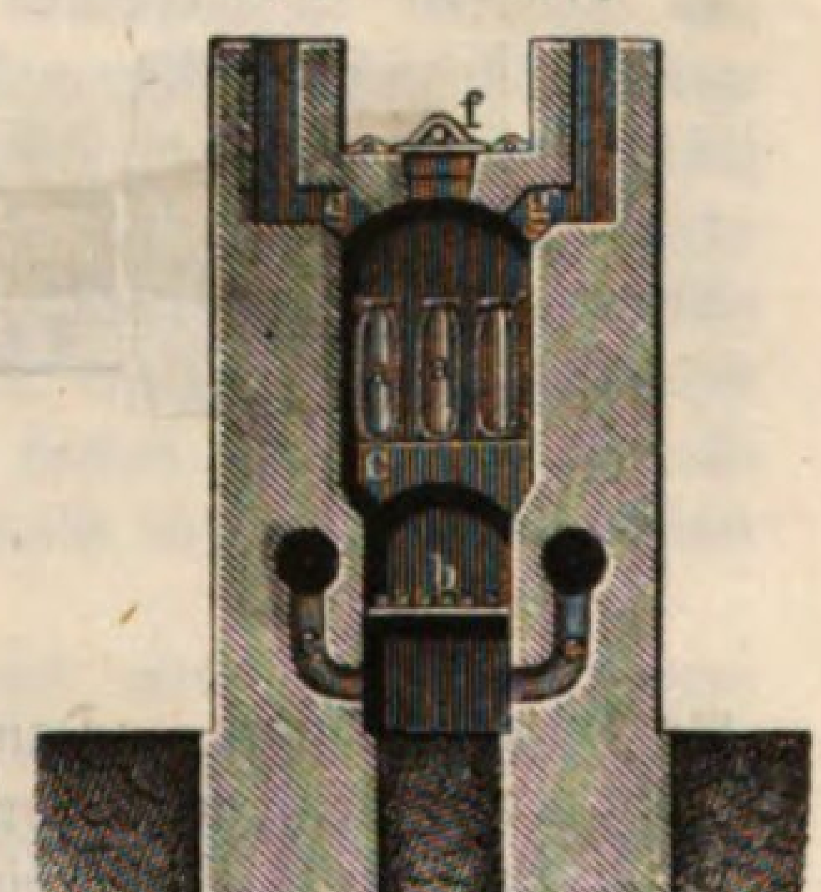


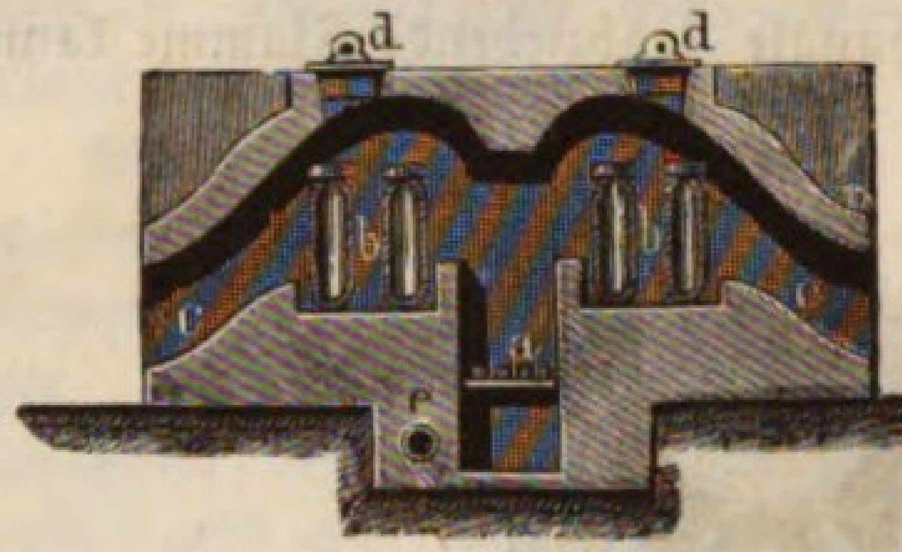
Fig. 542.



bei Steinkohlenfeuerung an. *a* Schmelztiegel, über dem Roste *b* auf einem Gewölbe *c* aufgestellt, welches mit Canälen *d* durchbrochen ist. Durch diese zieht die Flamme. Die Verbrennungsluft tritt durch die Röhren *e* unter den Rost. *f* Ofendeckel. *g* Füchse. Der Ofen ist von der Hüttensohle bis zum Ofendeckel 2,9 Meter, von da bis zum Niveau des Gewölbes *c* 1,5 Meter hoch. In der Krupp'schen Gußstahlfabrik sind Stücke bis 10000 Pfd. gegossen.

Man wendet auch wohl Oefen für Steinkohlenfeuerung in der Weise an, daß man zu beiden Seiten eines gemeinschaftlichen Rostes *a* (Fig. 543) 5 und mehrere Tiegel *b* stellt, welche von der Flamme umspielt werden. Letztere entweicht durch die Canäle *c* in die Esse.

Fig. 543.



d Ofendeckel. Unter den Rost kann Gebläseluft durch *e* geleitet werden. Der Ofen ist 1,65 Meter hoch.

Siemens' Gußstahlöfen mit Regeneratoröfen haben nachstehende Einrichtung (Fig. 544 u. 545): *A* Gasgenerator, auf dessen Rost *a'* das durch den Fallcylinder *b'* eingebrachte Brennmaterial (Braunkohlen, Torf ꝛc.) verbrennt; die dabei gebildete Kohlensäure verwandelt sich beim Aufsteigen in dem glühenden Brennmaterial in Kohlenoxydgas und dieses wird durch den mit Register *c* versehenen Canal *d* abgeleitet. Bei der dermaligen Stellung des Registers *a* treten die brennbaren Gase in den Raum *e*, ziehen, durch einen Schornstein angesogen, durch die in dem Regeneratorofen *f* befindlichen glühenden Steine, erhitzen sich dabei und gelangen über die Feuerbrücke *g* in den 7 Fuß 4 Zoll langen, 2 Fuß breiten und 1 Fuß 10 Zoll hohen Schmelzraum *B*, in welchem an 12 Tiegel aufgestellt sind. Das Gewölbe *s* des Schmelzraumes besteht aus einzelnen Theilen, welche weggenom-

Fig. 544.

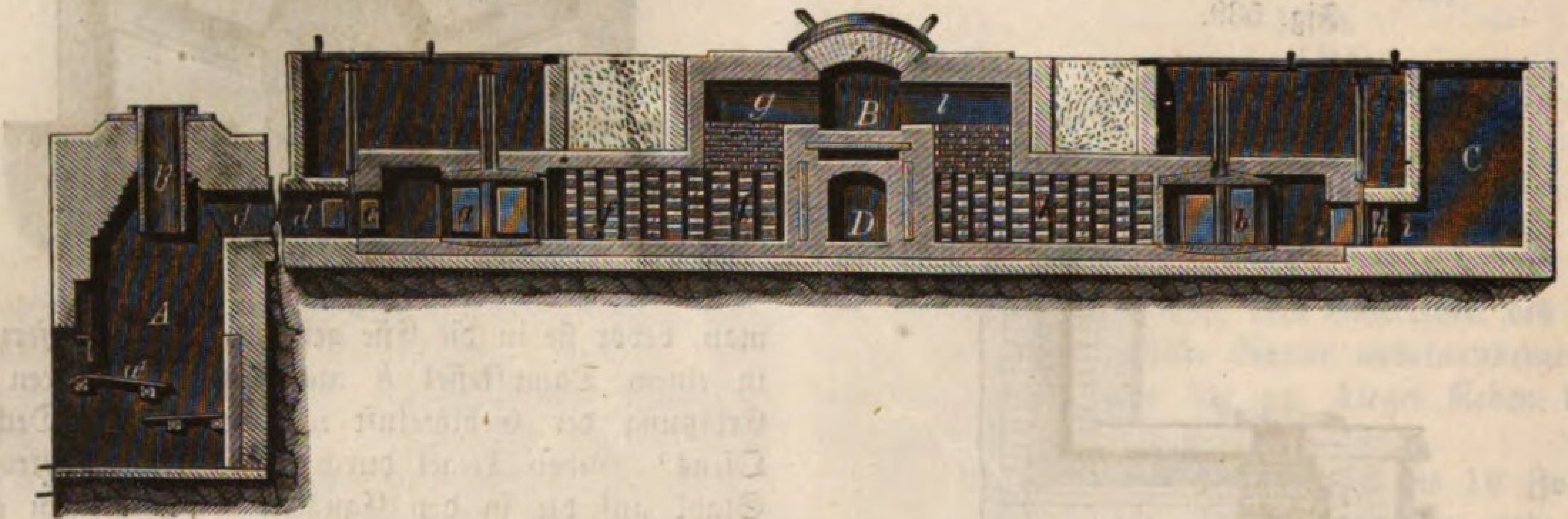
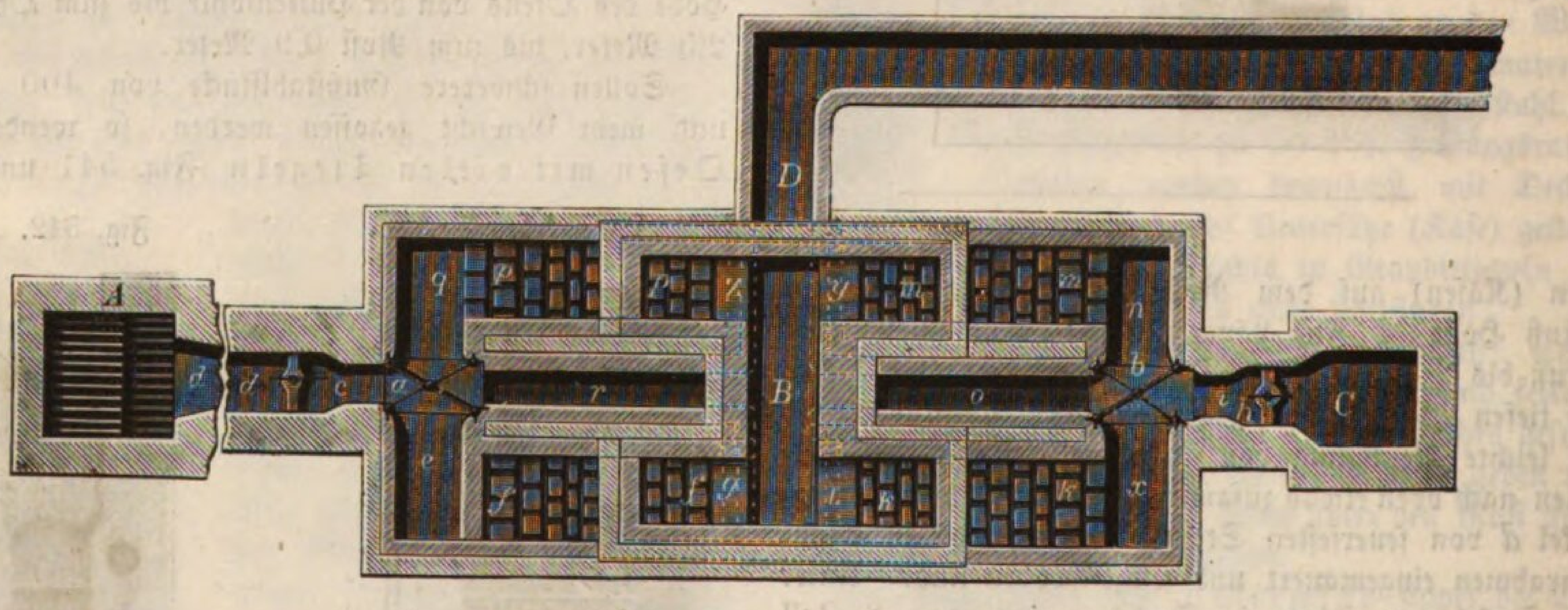
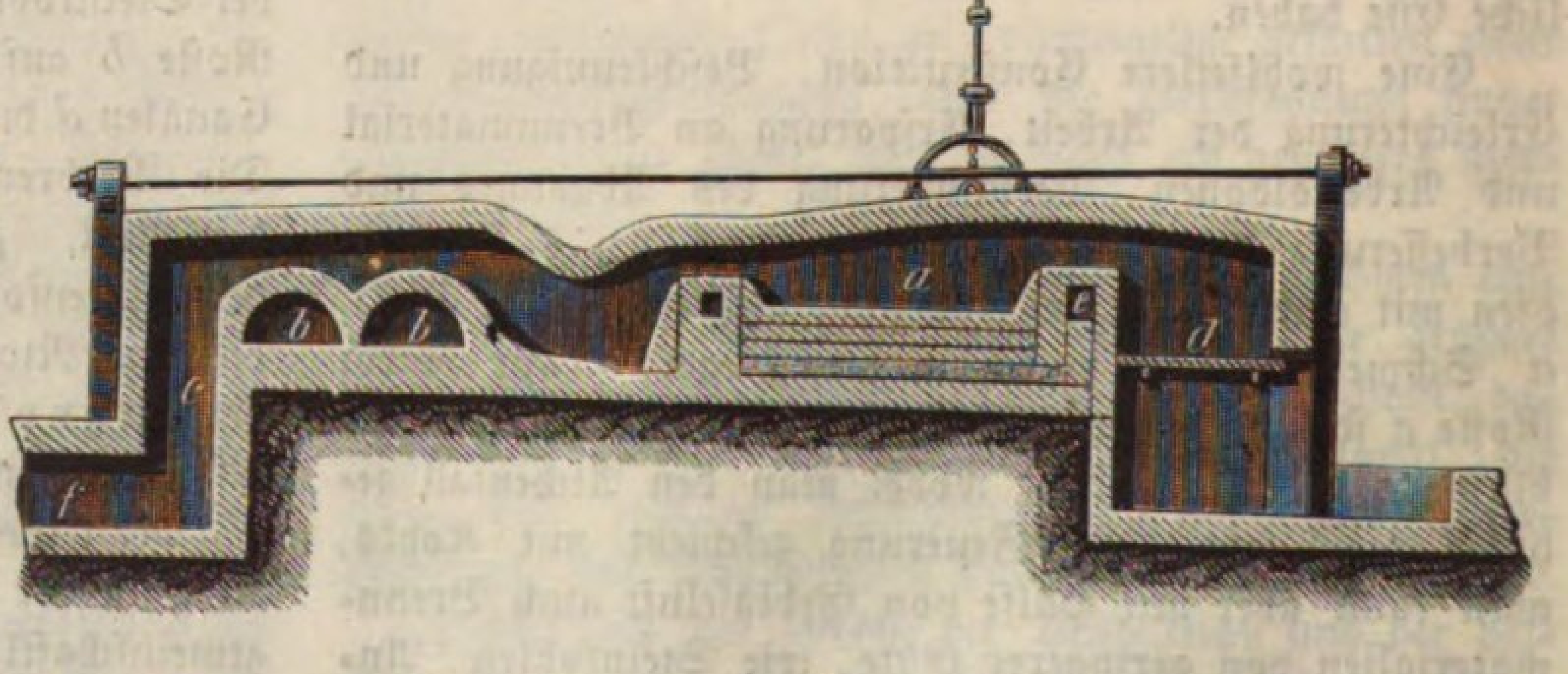


Fig. 545.



men werden können. Damit die über *g* ausströmenden Gase verbrennen, muß Verbrennungsluft zugeführt werden. Diese tritt durch ein Gitter in den Raum *C* ein, gelangt durch den mit Register *h* versehenen Canal *i* bei der dermaligen Stellung des Ventils *b* nach *x*, von da in den glühenden Regenerator *k* und zuletzt über die Feuerbrücke *l* zu den von *g* kommenden brennbaren Gasen. Die gebildete Flamme durchzieht den Schmelzheerd *B* der Länge nach und theilt sich an dessen Ende; der eine Theil derselben geht über *y* durch den Regenerator *m*, dessen Steine davon glühend gemacht werden, und entweicht dann durch die Canäle *n* und *o* in den Hauptcanal *D*, welcher zu einer 58 Fuß hohen Esse führt. Desgleichen tritt auf der anderen Seite des Heerdes *B* die Flamme über *z* durch *p* und die verbrannten Gase gelangen durch *q* und *r* ebenfalls in *D*. Sobald nun die Regeneratoren *f* und *k* abgekühlt, *p* und

Fig. 546.



m aber hinreichend erhitzt worden, so stellt man die Ventile *a* und *b* um, worauf die brennbaren Gase nach *q*, die

kalte Luft nach n strömt, während die verbrannten Gase aus B durch g und l abziehen. Auf diese Weise werden immer abwechselnd die Regeneratoren glühend gemacht. Man erspart in solchen Oefen bedeutend an Brennmaterial, sie leiden aber zur Zeit noch hauptsächlich an dem Uebelstand, daß die Tiegel weniger am Boden, als mehr nach oben hin erhitzt werden. Auf 1 Ctnr. Rohstahlguß braucht man in solchen Oefen zu Leoben in Steyermark nur 3 Ctnr. Braunkohlen.

Bei den Flammöfen zum Umschmelzen des Stahls ohne Tiegel unter einer Schlackendecke tritt die Flamme vom Roste d (Fig. 546) über die Feuerbrücke e in den Schmelzheerd a, wärmt dann in den muffelförmigen Räumen b die Beschickung vor und zieht durch den verticalen Fuchs c in den horizontalen Canal f und von da in die Esse.

Nachdem die angetemperten Tiegel in den glühenden Ofen (Fig. 539), dessen Mündung zuweilen mit der Hüttensohle im Niveau liegt, eingesetzt sind, werden sie mit Deckeln versehen, der Ofen mit Kohks ꝛc. gefüllt, der Fuchs geöffnet, der Ofen zugedeckt und binnen etwa einer halben Stunde in Weißglühhitze gebracht. War der Ofen beim Einsetzen der Tiegel zu warm, so folgt die Weißglühhitze zu schnell und die Tiegel reißen leicht. Dasselbe findet Statt bei zu kaltem Ofen, bei zu wenig bedecktem Roste oder zu schwer entzündlichen Kohks, wobei kalte Luft durch den Rost dringt. Dann nimmt man die Deckel weg, besetzt die Tiegel mittelst eines langen blechernen Trichters mit 25 bis 90 Pfd. Materialstahl pro Tiegel, legt die Deckel wieder auf, füllt frische Kohks nach und schürt nicht zu oft, gewöhnlich von Stunde zu Stunde, 40 bis 50 Pfd. Kohks ein, indem man mit einem Spette die alten Kohks zusammenstößt. Eine Stunde vor dem Ausgusse feuert man nicht mehr, sondern läßt die Kohks niederbrennen, damit man die Tiegel fassen kann.

Nach 3 bis 4 Stunden ist die Schmelzung vollendet und es kommt nun darauf an, daß der Stahl in der richtigen Temperatur in passendem Strahle, bei möglichstem Luftabschlusse ꝛc. gegossen wird. Wie bereits bemerkt (S. 371), wird der Guß sonst, namentlich bei zu hitzigem Stahl, mehr oder weniger stark blasig.

Die Gießformen bestehen aus Gußeisen, sind mit Steinkohlentheer oder Thon überzogen, werden bis zur Handwärme erwärmt und beim Guß etwas geneigt gestellt. Die Formen haben verschiedene Größe, je nachdem sie den Inhalt aus einem oder mehreren Tiegeln fassen sollen. Seltener sticht man den geschmolzenen Stahl unten aus den Tiegeln ab, meist werden dieselben mit Bügelzangen aus dem Ofen gehoben und in die Eingüsse entleert, wobei hinsichtlich der Geschwindigkeit des Ausgießens ein durch Erfahrung auszumittelndes Maß beobachtet werden muß, wenn der dünnflüssige Stahl gehörige Dichtigkeit haben soll. Die entleerten Tiegel werden wieder in den gereinigten Ofen zurückgebracht und der Proceß von Neuem begonnen. Die folgenden Schmelzungen erfordern weniger, meist nur $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden Zeit. Die Tiegel können meist nur dreimal benutzt werden, sie sind schadhaft geworden und haben sich auf ein kleineres Volum zusammengezogen. Nach 5 bis 10 Minuten kann der Guß ohne Nachtheil aus den Formen genommen werden. Die Schmelzcampagnen dauern höchstens 5 Tage, worauf der Ofen reparirt werden muß.

Der geschmolzene Stahl nimmt ziemlich genau die Gestalt der Formen an, zeigt häufig auf dem frischen Bruche eine graue Farbe ohne einen Stich ins Blaue und eine Menge kleiner rundlicher Löcher von schillernder Oberfläche. Im Centrum ist wohl eine größere Höhlung, deren Oberfläche gleichfalls schillert und mit einer großen Anzahl spitzer Krystalle bedeckt ist. Im Einzelnen betrachtet, ist der Bruch körnig, rauh und uneben, bei schräg darauf fallendem Lichte sieht man deutlich eine sehr regelmäßige schuppig fadige Bildung. Die Fäden laufen alle rechtwinklig gegen die äußere Oberfläche, so daß ihr Durchschnitt sehr regelmäßig die beiden Diagonalen des Vierecks angiebt, welches der Querschnitt der Zaine bildet. Diese Höhlungen und Blasenräume im Innern der Gußstahlbarren verhindern eine directe Anwendung des Stahls in der Industrie, weshalb derselbe zuvor nach vorherigem Anwärmen im Wärmefeuer oder Wärmeofen einer weiteren mechanischen Behandlung unter Hämmern oder Walzen ausgesetzt wird. Man hat jedoch die Umstände immer mehr kennen gelernt, unter denen sich das Blasigwerden vermeiden läßt (S. 371), und es haben in dieser Beziehung die von Krupp in Essen nach der letzten Londoner Industrieausstellung gesandten kolossalen Stahlstücke wegen ihrer Dichtigkeit unmittelbar nach dem Gusse das Staunen der Sachverständigen mit Recht erregt. War die Oberfläche der gegossenen Barren nicht schlicht und dicht, so gestatten die an der Oberfläche vorhandenen Löcher das Eindringen der Luft in die inneren hohlen Räume, wodurch beim Schmieden leicht Risse entstehen.

Nach Resch kann ein vollkommener Gußstahl nur erhalten werden, wenn der Cementstahl schon die Menge Kohlenstoff enthält, welche sich in ersterem gleichmäßig vertheilt und chemisch gebunden befindet. Für eine solche chemische Bindung spricht besonders der krystallinische Zustand des Gußstahls, sein regelmäßiges krystallinisch fasriges Gefüge. Zuweilen finden sich auf der Bruchfläche bis 1 Linie starke Krystalle in Gestalt pyramidaler vierseitiger Pyramiden.

Behuf des Ausschmiedens wird der Stahlbarren am besten durch die abgehende Hitze eines Glühfeuers vorgewärmt und oberflächlich übergeschmiedet, um die porösen Stellen im Innern zu verdichten und den auf einen geringeren Querschnitt reducirten Stahl zum Einbringen der Wärme bis ins Innere bei dem eigentlichen Glühen empfänglich zu machen. Eine gleichmäßige und in gewissen Grenzen bleibende Wärmung beim Glühen in einer Esse zwischen Holzkohlen oder Kohks oder einem Gemenge von beiden ist wesentlich. Die Temperatur muß nicht unter Rothglühhitze bleiben, darf aber die Gelbglühhitze oder den geringsten Grad der Weißglühhitze nicht übersteigen. Beim Ausschmieden in zu niedriger Temperatur wirken die Hammerschläge nicht durch und die erforderliche Dichtigkeit wird namentlich bei Stäben von stärkeren Dimensionen nicht erreicht. Im Falle der Ueberwärmung verliert der Stahl an Güte und zerfährt leicht unter dem Hammer. Der Natur des Gußstahls entsprechen leichte Hämmer mit schnellem

Schlage, mit 280 bis 300 Schlägen in der Minute, wobei die Wärme am gleichartigsten benutzt wird, ein Zerfahren weniger zu fürchten ist und die Bildung der Langriffe weniger stattfinden kann. Namentlich feinere Gußstahlsorten können bei schwerem Hammerschlag nicht gut und nicht fehlerfrei ausgeschmiedet werden.

Damit bei den schnellen Hammerschlägen der Stab nicht vom Ambos gleitet, ist derselbe, sowie die Bahn des Hammers, zweckmäßig so eingerichtet, daß der an der Seite des Hammers stehende Arbeiter das Recken und Schlichten der Stäbe verrichten kann, indem die Hälfte des Amboses und der Hammerbahn aus schmaler Bahn zum Recken besteht, während die andere zum Schlichten dienende Hälfte eine quadratische schmale Platte ist. Wegen des schnellen Hammerschlags erfordert das Schmieden viel Geschicklichkeit und der Schmied muß sich bei Beurtheilung der Dimensionen auf sein Augenmaß verlassen, da Zeit zum Nachmessen nicht vorhanden ist. Nach dem Schmieden wird jeder Stab genau nachgesehen und die rauhen Enden, sowie etwaige fehlerhafte Stellen abgehauen. Durch Schienen oder Plätten, Packetiren, Schweißen und nachheriges Ausrecken wird zweimal raffinirter Gußstahl erhalten, welcher vorzüglicher ist als Stahl aus demselben Eisen, aber durch doppeltes Gärben von rohem Cementstahl erzeugt. Solche Gußstahlstäbe sind gleichförmiger, weniger streifig und behalten bei den nachfolgenden Bearbeitungen ihre Stahlnatur mehr.

Während man bessere Stahlsorten stets unter dem Hammer verarbeitet, kommen bei minderen Sorten Walzwerke in Anwendung. Auch nimmt man zu denselben gern bei ganz dünnen Gußstahlstäben, sowie auch beim Rundstahl seine Zuflucht und läßt den Stahl, nachdem er vorher dicht geschmiedet, vorsichtig angewärmt durch die Walzen.

Bei angemessenem Härten des Gußstahls (S. 373) verschwindet dessen Korn fast ganz, der Bruch wird bei mattem Schimmer dicht, eben, flachmuschlig; der Glanz vermindert sich um so mehr und die Farbe wird um so lichter, je feiner das Korn wird. Je größer der Kohlenstoffgehalt, desto schwieriger läßt sich der Stahl schweißen, aber desto härter ist er. Während sich Gußstahl überhaupt schwieriger s c h w e i ß e n läßt, als Roh- und Cementstahl, so ist dies ganz besonders bei dem e n g l i s c h e n G u ß s t a h l der Fall.

Die Schwierigkeiten, den englischen Gußstahl mit Eisen oder wieder mit Gußstahl durch Schweißen zu vereinigen, haben neben dem noch ziemlich hohen Preise die allgemeine Anwendung des Gußstahls, welcher bei hoher Härte noch einen bedeutenden Grad von Festigkeit und Zähigkeit, sowie große Gleichförmigkeit in der Textur besitzt, immer noch wesentlich beschränkt.

Zum Z u s a m m e n s c h w e i ß e n v o n e n g l i s c h e m G u ß s t a h l m i t S c h m i e d e e i s e n (Verstahlen) hatte man früher nur das eine Verfahren, das aufzuschweißende Stück Stahl zu erwärmen, dann mittelst des Schrotbeils mit kleinen Häkchen auf der hohen Kante zu versehen (schröpfen), hierauf im Wasser abzukühlen, auf das erwärmte Eisen zu legen und dasselbe mittelst eines starken Schlages anzuheften. Dann brachte man das mit Stahl belegte Eisen so in ein mit Holzkohlen gespeistes Glühfeuer, daß dasselbe nicht zu nahe an die Windform kam, der Stahl stets nach oben und frei von Kohlen war, damit er stets sichtbar bleibt und das Eisen eine größere Hitze als der Stahl bekommt.

Bei eintretender Rothglühhitze streute man B o r a x auf, erhitzte bis zur Weißgluth, brachte nun das zu verstahlende Stück aus dem Feuer auf den Ambos und schlug anfangs ganz leicht und schnell, dann aber stärker darauf. Durch Stauchen machte man den Stahl dichter und verhinderte die Bildung von Rissen. Die Anwendung des Borax ist sehr kostspielig, es leidet dabei häufig die Qualität des Stahls und die Vereinigung findet oft nicht überall Statt. Man hat denselben sehr vortheilhaft durch ein Gemenge von gut ausgetrocknetem L e h m mit etwas gelöschtem K a l k ersetzt. Das Glühfeuer kann dann mit Steinkohlen, Holzkohlen oder Kohks gespeist werden.

Noch wirksamer als dieses Mittel sind nach R u s t beim Z u s a m m e n s c h w e i ß e n v o n G u ß s t a h l u n d E i s e n Schweißpulver von folgender Zusammensetzung:

a) 64 Loth Borax, 20 Loth Salmiak, 10 Loth Blutlaugensalz und 5 Loth Colophonium werden in einem Kessel mit 1 Pfd. Wasser und einem Gläschen Branntwein so lange erwärmt, bis die Masse trocken ist. Borax und Salmiak reinigen die Vereinigungsstellen von Oxyd; Blutlaugensalz und Colophonium ersetzen etwa verbrannten Kohlenstoff wieder.

b) 35,6 Borsäure, 30,1 Kochsalz, 26,7 Blutlaugensalz und 7,6 Colophonium. Diese Mischung kostet etwas weniger und die Ingredienzien brauchen bloß im gepulverten Zustande gemengt zu werden. Die Anwendung dieser Schweißpulver geschieht in nachstehender Weise: Die zu vereinigenden Stahl- und Eisenstücke werden vorläufig mit Häkchen, Klammern &c. zusammengeheftet, nachdem die Berührungsstellen blank gefeilt, zur Kirschrothgluth erhitzt, aus dem Feuer genommen, mit Schweißpulver an den Schweißstellen überstreut, wieder ins Feuer gebracht, Schweißsand hinzugethan und nun bei angehender Weißglühhitze geschweißt, wo der Stahl, ohne zu bersten, die vorsichtig ausgeführten Hammerschläge noch gut erträgt. Man bringt zur Schonung des Stahls die größte Hitze aufs Eisen, am besten dadurch, daß man dasselbe schon vor dem provisorischen Zusammenfügen mit dem Stahl kirschwarm macht, den Glühspan abfeilt und dann den noch kalten Stahl rasch darauf heftet.

Bei passender Behandlung lassen sich Gußstahl und Eisen ohne alle künstliche Hülfsmittel zusammenschweißen. So werden z. B. zur Sollinger Hütte Stahl- und Eisenplatten zusammengeschweißt und zur Darstellung von Hobeleisen ausgewalzt.

Zum Z u s a m m e n s c h w e i ß e n v o n S t a h l m i t S t a h l eignen sich die angegebenen Schweißpulver nicht, weil dieselben bei ihrem Kohlenstoffgehalt auf den Berührungsstellen eine allzu kohlenreiche Stahlhaut bilden, welche das Schweißen beeinträchtigt. Folgende Mischung hat sich für das Zusammenschweißen von Stahl mit Stahl bewährt: 41,5 Borsäure, 35 trocknes Kochsalz, 15,5 Blutlaugensalz und 8 wasserfreies kohlensaures Natron. Man hat darin durch Weglassen des Colophoniums und Verminderung des Blutlaugensalzes

den Kohlenstoffgehalt verringert und das in dem Blutlaugensalz weggebliebene Kali durch Natron ersetzt.

Beispiele für die Gußstahlbereitung. a) Zu Yorkshire bestehen die für 2 Tiegel eingerichteten Schmelzöfen aus einem Prisma mit rectangulärer Basis von 0,54 und 0,38 Meter Seite; zu unterst liegt ein aus 5 Roststäben von 0,025 bis 0,035 Meter Seite gebildeter Rost. Die obere rectanguläre Oeffnung ist 0,33 Meter lang und 0,30 Meter breit und mit dem Prisma durch ein Kreuzgewölbe verbunden. Der Abstand zwischen Rost und dieser Oeffnung beträgt 0,91 Meter. Der Aschenfall ist 1,71 Meter hoch, vorn offen. Der 0,11 Meter unter der Ofenöffnung liegende Fuchs ist 0,14 Meter hoch, 0,38 Meter breit und 0,64 Meter lang und führt in eine 10,11 Meter hohe quadratische Esse mit 0,30 Meter Seite. Die Oeffnung der Oefen liegt im Hüttenboden und dieser wieder 1,20 Meter über der Umgebung. Es stehen 4 bis 10 solcher Oefen neben einander.

Die Schmelztiegel, aus 5,22 Kilogr. trocknem und gepulvertem Thon von Stourbridge, 5,22 Kilogr. Thon von Stannington, 0,43 Kilogr. gepulverten alten Schmelztiegeln und 0,05 Kilogr. pulverisirten Kohks für jeden Tiegel bestehend, sind fast cylindrisch, von 6 Zoll größtem inneren Durchmesser. Stärke am Boden 1,13 Zoll, an der Mündung 6,3 Linien, Höhe 17,5 Zoll. Sie stehen auf 3,5 Zoll hohen Untersätzen und werden mit Thondeckeln versehen. Ein solcher Tiegel faßt 28 bis 36, gewöhnlich 30 Pfd. Stahl, welcher in Stücken von 2 bis 2½ Zoll Länge aufrecht in den Tiegel und dazwischen kleinere Stücke gebracht werden. Die Kohks werden in Stücken von 20 bis 70 Cubikzoll angewandt. Vier Stunden nach dem Besetzen pflegt die Schmelzung vollständig zu sein, worauf der ganz flüssige Inhalt der Tiegel unter lebhaftem Funkensprühen in zweitheilige gußeiserne Formen, welche durch Ringe und Klammern zusammengehalten werden, zu Barren von gewöhnlich 21 bis 28 Pfd. gegossen wird.

Man benutzt die Tiegel gewöhnlich dreimal zum Schmelzen und braucht bei der zweiten und dritten Schmelzung nur etwa 3 Stunden Zeit. Nach drei- bis fünftägigem Gange des Ofens bedarf derselbe gewöhnlich einer Reparatur. Auf 100 Th. Gußstahl braucht man 325 Th. Kohks. Durch Plätten und Ausrecken wird der Stahl zu wiederholten Malen raffinirt.

Der Hauptsitz der englischen Stahlverarbeitung ist Sheffield. Außer daß jährlich mindestens 305000 Zollcentner englischen, durch Puddeln aus Kohksroheisen gewonnenen Stahleisens cementirt und zu Stahl für Wagenachsen und geringere Waaren verarbeitet werden, so verwendet man zur Darstellung des besseren Stahls, namentlich des Gußstahls, jährlich an 700000 Zollcentner importirtes schwedisches Holzkohlenroheisen.

b) Auf dem Gußstahlwerk Cyclops-Steel-Works in Sheffield werden die Tiegel aus Thon von Derbyshire dargestellt, welcher dem Stourbridge-Thon sehr ähnlich ist. Es stehen immer 2 Tiegel, deren jeder 25 bis 28 Pfd. Stahl faßt, in einem Ofen und es sind 40 solcher Oefen in zwei langen Reihen zu 20 vorhanden, so daß gleichzeitig in 80 Tiegeln geschmolzen werden kann. Ein Tiegel hält 3 Schmelzungen aus, deren jede 3 Stunden Zeit erfordert. Der Stahl wird ohne Unterbrechung gleichmäßig in zweitheilige gußeiserne Formen zu achteckigen Zainen von 2 Fuß Länge und 2 Zoll Dicke gegossen, welche durch Auswalzen ausgestreckt werden. Der beste Stahl wird unter Schwanzhämmern in einer Hitze fertig geschmiedet.

c) Zur Sollinger Hütte im Hannoverschen wird Rohstahl von Königshütte, der aus Gitteldeschem Stahlroheisen gefrischt ist, in dünne Stangen gereckt, gehärtet und in Stücke von ¾ bis 1½ Cubikzoll Größe zerschlagen. Auch wendet man gereckten Schmalkalder Rohstahl und Königshütter Puddelstahl an.

Die Schmelztiegel werden aus 14 Volumtheilen gebranntem und 9 Volumtheilen rohem Sollinger (Schöninger) Pfeifenthon bei Zusatz von 6 Volumtheilen Holzkohlenklein in Formen angefertigt und mindestens ¼ Jahr an der Luft getrocknet, wo sie dann 15 Zoll hoch, 6½ Zoll unten und 8 Zoll oben mit dem Rande weit sind. Die Wände sind am Boden 1½ Zoll, an den Seiten 1 Zoll dick. Zu jedem Tiegel, der 25 bis 27 Pfd. Stahl faßt, ist ein Deckel von 1¼ Zoll Höhe und ein 3 bis 4 Zoll hoher Untersatz (Käse) erforderlich. Die lufttrocknen Tiegel werden durch Stubenofenwärme getrocknet und kommen dann handwarm in einen Temperofen von 2 Fuß Quadrat und 2 Fuß Höhe. Der Ofen, welcher 4 Tiegel faßt, hat einen 1 Fuß hohen Aschenfall, aber keinen Schornstein, weil nur eine hohe Rothglühhitze darin erzeugt werden soll. Durch Aufsetzen eines Blechhutes kann man erforderlichen Falls den Zug verstärken. Die Tiegel werden mit kleinen Kohlen gefüllt, durch alte Deckel bedeckt und umgekehrt auf den Rost gestellt, so daß das obere Ende der Tiegel unten hinkommt. Nachdem eine geringe Menge glühender Kohlen auf dem Roste vertheilt ist, wird der Ofen voll Holzkohlen gefüllt, welche die Größe einer Wallnuß oder eines Hühnereies haben. Der Aschenfall ist mittelst einer Thür verschlossen und in den gebliebenen Fugen mit Lehm verstrichen. Nach etwa 3 Stunden öffnet man die Aschenfallthür etwas, nach etwa 4 Stunden ganz, giebt Kohlen nach und setzt den Temperproceß noch 3 Stunden fort. In hellrothglühendem Zustande werden alsdann die Tiegel in die 4 Gußstahlöfen gebracht, deren jeder 2 Tiegel faßt. Die Oefen (Fig. 539) sind 4 Fuß hoch, 2 Fuß 2 Zoll im Quadrat weit bei 11 Fuß Aschenfalltiefe. Zur schnellen Abkühlung der durch den beweglichen Rost fallenden Cinder befindet sich in dem Aschenfalle Wasser. Ein 10 Zoll breiter, 4 Fuß 2 Zoll langer und 9 Zoll hoher Fuchs führt die verbrannten Gase in die 45 Fuß hohe Esse von 10 Zoll Quadrat im Querschnitte.

Hierauf werden die Tiegel besetzt, und im Falle man unschweißbaren Gußstahl darstellen will, ein Zusatz von Kohle gegeben, nachdem man durch ein vorheriges Probeschmelzen den erforderlichen Kohlenzusatz ermittelt hat. Während der schweißbare Gußstahl $^1/_{120}$ Kohlenstoff enthält, steigt dieser Gehalt beim unschweißbaren auf $^1/_{90}$.

Zum ersten Schmelzen, wobei der Tiegel mit 25 bis 27 Pfd. Stahl besetzt ist, sind 3½ Stunden Zeit erforderlich, zum zweiten Schmelzen mit 22 bis 24 Pfd.

Stahl 3 Stunden und beim dritten Schmelzen mit 20 bis 22 Pfd. Besatz nur $2^3/_4$ bis 2 Stunden. Sollen schwere Güsse erzeugt werden, so kann der Inhalt jedes Tiegels bis zum Belaufe von 30 Pfd. durch Nachsetzen erhöht werden. Man giebt so oft als nöthig Kohks nach, zuletzt etwa 1 bis $1^1/_4$ Stunden vor dem Ausgusse, und entleert den geschmolzenen Inhalt der Tiegel in zweitheilige durch Bänder und Keile zusammengehaltene gußeiserne Formen, nachdem dieselben mit Steinkohlentheer ausgestrichen und handwarm gemacht sind. Die Formen fassen entweder den Inhalt von 4, 2 oder 1 Tiegel und haben im letzteren Fall 2 Fuß Länge, 2 Zoll Höhe und 3 Zoll Breite. Nach 5 bis 10 Minuten werden die Barren aus den Formen genommen, nachdem sie erkaltet, und unter Schwanzhämmern ausgeschmiedet. Jeder Gußstahlbarren erhält in einem neben dem Glühofen angebrachten Vorwärmraum eine Vorhitze, wird dann vorläufig übergeschweißt und hierauf in einer Esse zwischen weichen Holzkohlen so stark erhitzt, daß die Temperatur nicht unter hoher Rothglühhitze bleibt, aber auch nicht über Gelbglühhitze oder den geringsten Grad der Weißglühhitze kommt. Dann folgt das Ausrecken unter dem Schwanzhammer zu verschiedenen Dimensionen. In einzelnen Fällen, namentlich bei ganz dünnen Gußstahlstäben, wie auch beim Rundstahl, werden dieselben nach dem Dichtschmieden wohl unter Walzen gebracht. Unter $^5/_{16}$ Zoll Durchmesser wird Rundstahl vom Walzwerk nicht geliefert. Wegen der Dichtigkeit und Härte zeigt der Gußstahl andere Verhältnisse der Reckfähigkeit und Ausfüllung der Spuren, worauf man beim Verwalzen Rücksicht nehmen muß.

Der Sollinger schweißbare Gußstahl läßt sich besser und mit weniger Mühe mit Eisen zusammenschweißen, als der englische Gußstahl, und giebt feine und dauerhafte Schneiden. Der unschweißbare Sollinger Gußstahl ist für sämmtliche Messerarbeiter ausgezeichnet gefunden, ferner zu Dreh- und Bohrschneiden, zu Stuffmeißeln 2c., nicht aber zu Feilen, welche wegen zu großer Härte leicht ausspringen und aus schweißbarem Stahl hergestellt werden müssen. *Kerl.*

Gediegen Eisen und Meteoreisen. Zur Darstellung des Eisens für die verschiedenen Verwendungen des täglichen Lebens dienen die vielen oben benannten und beschriebenen natürlich vorkommenden Verbindungen des Eisens, die Eisenerze; außerdem findet sich das Eisen noch in einer anderen Form, die zwar für den Hüttenbetrieb kein, für den Naturforscher aber großes Interesse bietet. Es ist das Eisen im metallischen Zustande, nicht oxydirt und nicht vererzt, das gediegen Eisen. Es findet sich in kleinen Körnern in dem platinführenden Sande Sibiriens und außerdem als zusammenhängende größere Masse im Gebirge eingeschlossen zu Canada in Nordamerika. Noch interessanter ist das Vorkommen von gediegen Eisen in Massen, über deren Ursprung wir uns keine Rechenschaft geben können, die verhältnißmäßig selten gefunden werden, und von denen wir nur wissen, daß sie aus dem Weltall auf unsere Erde geschleudert werden. Gewöhnlich übersteigt das Gewicht dieser Massen wenige Pfunde nicht, nur einige wenige Blöcke von mehr als 100 Pfd. Gewicht sind bis jetzt entdeckt worden. Diese Eisenmassen, die man Meteoreisen nennt, zeichnen sich dadurch aus, daß sie als einen steten Gemengtheil Nickel enthalten, und die Gegenwart dieses Metalls ist ein Kriterion für die Echtheit eines Meteoriten. Nur an zwei Punkten der Erde ist bis jetzt ein wirkliches Meteoreisen entdeckt, in welchem kein Nickel nachgewiesen werden kann, es ist das Eisen von Scriba und in dem von Alabama in Walker County; alle übrigen Meteoreisen enthalten dieses Metall, und zwar in sehr abweichenden Mengen, wie aus nachstehenden Analysen zu ersehen ist:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Eisen....	92,35	93,225	90,153	89,752	80,594	66,56	88,04
Nickel ...	6,71	0,236 (Nickel + Kobalt)	6,553	8,897	17,104	24,71	10,73
Kobalt...	0,25		0,502	0,625	2,037	—	0,46
Mangan.	—	—	0,145	—	—	—	0,13
Chrom ..	—	—	—	—	—	3,24	—
Kupfer ..	—	0,099 (Kupfer + Zinn)	0,080	—	—	—	0,07 (Kupfer + Zinn)
Zinn ...	—		0,082	—	—	—	
Schwefel	—	0,543	0,482	—	—	4,00	—
Phosphor	0,35	—	—	—	—	Chlor 1,48	—
Phosphornickeleisen	0,37	—	1,226	0,703	0,124	—	—
Silicium.	—	0,501	—	—	—	—	—
Graphit .	—	4,765	—	—	—	—	—

1) Von Rasgata bei Bogota nach Wöhler; 2) von Hommoney Creek, Nord-Carolina, nach Clark; 3) von Lenarto in Ungarn nach Clark; 4) von Burlington im Staate New-York nach Clark; 5) von Babb's Mühle in Tennessee; 6) von Claribone im Districte Alabama nach Jackson; 7) aus Sibirien (Pallas'sche Masse) nach Berzelius.

Das Meteoreisen zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten. Polirt man eine Fläche desselben und übergießt diese mit Salpetersäure, so erscheinen an dieser Stelle eigenthümliche Zeichnungen, die Widmanstädt'schen Figuren, die davon herrühren, daß Verbindungen von Eisen mit Nickel und zum Theil auch mit Phosphor, welche von Säuren nicht oder nur schwer zersetzt werden, in krystallinischem Zustande in der übrigen Masse des Eisens eingelagert sind. Letztere wird von der Säure rasch gelöst, während erstere lange Zeit dem Angriff der Säure widerstehen.

Darstellung des reinen Eisens. Ein absolut reines Eisen findet sich in der Natur nie und wird auch in den Gewerben nie dargestellt. Es entspricht wegen seiner Eigenschaften den Zwecken des praktischen Lebens nicht, denn nur durch die Verbindung mit dem Kohlenstoff, wie wir es im Schmiedeeisen, im Stahl und im Roheisen sehen, erlangt es die Härte und Festigkeit, durch welche es so unschätzbar ist. Man glaubte das Eisen im chemisch reinen Zustand darstellen zu können, indem man feinen Eisendraht, der an und für sich schon nur noch sehr geringe Mengen von Kohlenstoff enthält, mit reinem Eisenoxyd unter einer Decke von metallfreiem Glase in einem hessischen Tiegel im Sefström'schen Gebläseofen zusammenschmolz. Allein das so erhaltene Product ist nicht völlig rein, das chemisch reine Eisen

ist in jedem Ofenfeuer unschmelzbar. Man kann es nur erhalten, wenn man Eisenoxyd im Wasserstoffgasstrome erhitzt. Man wählt dazu nach Wöhler's Vorschrift das durch Glühen von Eisenvitriol und Kochsalz erhaltene Eisenoxyd, bringt dieses in ein Rohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glas, leitet Wasserstoffgas darüber, welches man aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt, mit Wasser gewaschen und in einem System von U-förmigen Röhren durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet hat, und erhitzt das Rohr, nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist, in einem Liebig'schen Verbrennungsofen, vorsichtig von hinten anfangend und allmälig nach dem entgegengesetzten Ende fortschreitend, zum schwachen Glühen. Bei dieser Temperatur erhält man es, bis am vorderen Ende keine Spur von Wasserdämpfen mehr entweicht. Dann werden die Kohlen behutsam entfernt, wobei die Gasentwicklung jedoch keinen Augenblick unterbrochen werden darf; diese muß sogar mit derselben Energie unterhalten werden, bis das Rohr vollkommen erkaltet ist. Nun erst nimmt man den Apparat auseinander und schüttet das graue Metallpulver in ein trockenes, luftdicht zu verschließendes Gefäß. Wollte man die Gasentwicklung vor dem Erkalten unterbrechen, so würde Luft in den Apparat dringen, das fein vertheilte Eisen würde sich in Folge seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff entzünden und unter heftigem Erglühen wieder zu Oxyd oder Oxydul oxyd verbrennen. Ja die Oxydationsfähigkeit des Eisens ist so groß, daß es sich von selbst entzündet, selbst wenn man obige Vorsichtsmaßregel erfüllt, aber nicht stark genug erhitzt hat. Das Eisenpulver ist ein Pyrophor, denn mit diesem Namen hat man die Körper benannt, welche sich, in Folge ihrer feinen Vertheilung und gleichzeitigen Oxydationsfähigkeit an der Luft entzünden. Die pyrophorischen Eigenschaften werden dem Eisenpulver durch stärkeres Erhitzen genommen, man darf aber auch mit der Steigerung der Temperatur nicht zu weit gehen, denn bei starker Rothgluth schweißen die Eisentheilchen zusammen und bilden nachher eine feste Masse. Der richtige Hitzegrad ist die schwache Rothgluth, schon bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers findet Reduction Statt, das Product ist aber im höchsten Grade pyrophorisch, bei starker Rothgluth findet die Vereinigung der Eisenpartikelchen Statt. Bei einiger Aufmerksamkeit kann die Darstellung des Präparats nie mißglücken und es kann dieses pulverförmige Eisen mit Vortheil an die Stelle des Ferrum pulveratum der Apotheken gesetzt werden. Das Zerstoßen von Eisenfeile ist sicherlich eine schwierige Operation und man ist dabei nie sicher, ein von fremden Metallen freies Product zu erhalten, selbst das im Handel vorkommende beim Spitzen der Drahtkratzen abfallende Eisenpulver kann gar zu leicht mit anderen Substanzen verunreinigt sein, während man durch Reduction mit wenig Mühe und geringen Kosten ein chemisch reines Product erhält.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des reinen Eisens sind mit denen des Stabeisens analog. Es unterscheidet sich nur von diesem dadurch, daß es weit weicher als dieses und in jedem Ofenfeuer unschmelzbar ist. Das Stabeisen kann daher zu allen mit dem Eisen anzustellenden Versuchen dienen.

Das specifische Gewicht des reinen Eisens, sowie es durch Zusammenschmelzen von Draht mit Eisenoxyd erhalten wird, ist nach Berzelius 7,8439. Beim Ausziehen zu feinem Draht vermindert sich indessen das specifische Gewicht auf 7,75, was Berzelius dadurch erklärt, daß das Eisen eine abstoßende Wirkung auf die es umgebende Wasserschicht ausübe, so daß zwischen Wasser und Eisen ein leerer Raum bleibt, wodurch dann das Eisen ein scheinbar geringeres Gewicht erhält.

Das Verhalten des Eisens in der Wärme, seine Expansion ist schon früher erwähnt (S. 102). Das Wärmeleitungsvermögen des Eisens ist nach Versuchen von Despretz 374,3, wenn man das des Goldes zu 1000 annimmt.

Die specifische Wärme des Eisens ist 0,11379, wenn die des Wassers 1,0 ist.

Die Schmelzbarkeit des Eisens ist um so größer, je höher sein Kohlenstoffgehalt ist, die zum Schmelzen erforderlichen Temperaturen sind bei den verschiedenen Eisenarten angegeben. Plötzlich sehr hohen Wärmegraden ausgesetzt, wie beim Durchleiten eines starken elektrischen Stromes, oder bei der Verbrennung in Sauerstoff, ist das Eisen sogar flüchtig und verdampft. Man kann dieses beobachten, wenn man Eisen im luftleeren Raume zwischen die Pole einer starken Batterie bringt und dann plötzlich Luft zutreten läßt. Der Eisendampf entzündet sich und belegt die Wände der Glocke mit einer Schicht von rothem Oxyd.

Das Leitungsvermögen des Eisens für die Elektricität ist im Vergleich zu anderen Metallen ein geringes. Nennt man das des Silbers und Kupfers 120, so ist das des Eisens nur 24. Auch die Temperatur übt einen großen Einfluß auf das elektrische Leitungsvermögen; nach Versuchen von Lenz kann man das Leitungsvermögen des Kupfers zu 100, das des Eisens zu 17,74 annehmen, bei 100° sinkt das Leitungsvermögen des Kupfers auf 73,00, das des Eisens auf 10,87; bei 200° das des ersteren auf 54,82, das des letzteren auf 7,00. Das durch Wasserstoff reducirte pulverförmige Eisen ist nach Versuchen von Higgins und Draper ein Nichtleiter der Elektricität.

Das Eisen ist eins von den Metallen, die vom Magnete angezogen werden, und es ist im Stande, selbst magnetisch zu werden, wenn man es mit einem Magnete streicht oder es einige Zeit damit in Berührung läßt. Von den verschiedenen Eisenarten hat der Stahl im höchsten Grade die Eigenschaft, den Magnetismus zurückzuhalten, das Stabeisen verliert den Magnetismus nach verhältnißmäßig kurzer Zeit. Die Berührung mit einem Magnete ist indessen nicht einmal erforderlich, um einen Eisenstab magnetisch zu machen; man braucht ihn nur einige Zeit in gegen den Horizont geneigter Richtung aufzuhängen, um Magnetismus darin wahrzunehmen.

Das Eisen zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten, welches man mit Ausnahme des Wismuth und Nickel noch an keinem anderen Metalle wahrgenommen hat: es geht unter gewissen Umständen in einen Zustand über, den man passiv genannt hat. Gewöhnliches Eisen in

eine Lösung von Kupfervitriol gebracht, bedeckt sich darin sofort mit einer Schicht von metallischem Kupfer, indem das Eisen die Stelle des Kupfers in dem Vitriol vertritt; gewöhnliches Eisen löst sich in Salpetersäure von 1,300 spec. Gew. mit stürmischer Gasentwicklung auf. Dieses tritt aber nicht ein, wenn man z. B. eine Stricknadel oder ein Stück blanken Eisendraht in der Flamme der Spirituslampe nur so lange erwärmt, bis er sich in Folge der oberflächlichen Oxydation mit einer farbigen Schicht bedeckt, und ihn dann nach dem Erkalten, mit dem vorher erhitzten Ende anfangend, in die Salpetersäure oder die Kupferlösung schiebt; ebenso verhält sich der Draht, wenn man ihn einige Secunden lang in rauchende Salpetersäure taucht; er zeigt dasselbe Verhalten, wenn man in die Säure einen Platindraht stellt und, den Eisendraht außerhalb der Flüssigkeit mit dem Platindraht in Berührung bringend, ihn in Contact mit dem Platin in die Säure führt; der Platindraht kann alsdann entfernt werden, ohne daß die Säure auf den Eisendraht wirkt; führt man nun rasch ein anderes Stück Eisendraht in die Säure, indem man es sofort mit dem passiven Draht in Berührung bringt, so wird auch dieses passiv, und so kann man eine große Anzahl von Drähten einführen und den passiven Zustand von dem einen auf den anderen übertragen; endlich tritt der passive Zustand auch ein, wenn man den negativen Pol einer voltaischen Säule in die Säure gebracht hat und nun einen Eisendraht als positiven Pol anwendet und diesen in die Säure taucht. In allen diesen Fällen wird der passive Zustand aber aufgehoben, sobald man das Eisen stark reibt, oder wenn man es in Berührung mit activem Eisen oder Zink bringt.

Eine bestimmte Erklärung für diese Erscheinung, die zuerst von Schönbein beobachtet wurde, kann man bis jetzt noch nicht geben; es sind zwar verschiedene Theorien dafür aufgestellt, die indessen doch nicht ausreichend sind, um alle Thatsachen zu erklären.

Der passive Zustand wurde von Wöhler auch an manchem Meteoreisen entdeckt; er fand jedoch, daß nicht alle, sondern nur einzelne Meteoreisen diese Eigenschaft besitzen.

Verbindungen des Eisens. Das Eisen hat ein großes Vereinigungsbestreben zu fast allen nicht metallischen Elementen und bildet zwei große Classen von Salzen, die zwei Oxydationsstufen, dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd, entsprechen. Ersteres besteht nach der gewöhnlichen Annahme aus 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Sauerstoff, also aus 28 Th. Eisen und 8 Th. Sauerstoff, das letztere besteht aus 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff oder aus 56 Th. Eisen und 24 Th. Sauerstoff. Da in allen neutralen Salzen auf jedes Aequivalent Sauerstoff der Basis ein Aequivalent Säure kommt, so werden die Eisenoxydulsalze oder die diesen entsprechenden Haloidverbindungen auf jedes Aequivalent Eisen ein Aequivalent Säure, Chlor, Jod u. s. w. enthalten; das schwefelsaure Eisenoxydul ist $FeO \,.\, SO_3$, das Chlorür $FeCl$, das Jodür FeJ. Die Eisenoxydsalze und die ihnen entsprechenden Verbindungen werden auf je 2 Aeq. Eisen 3 Aeq. Säure oder die die Säuren vertretenden Körper enthalten; das schwefelsaure Eisenoxyd ist $Fe_2O_3 \,.\, 3SO_3$, das Chlorid Fe_2Cl_3, das Jodid Fe_2J_3. In neuerer Zeit hat man angenommen, das Eisen sei in letzteren Salzen und den übrigen derselben Reihe angehörigen Verbindungen in einer eigenen Modification enthalten, in welcher sein Atomgewicht nur zwei Drittel so groß, wie in den Oxydulsalzen sei. In diesen Verbindungen, dem Oxyd, Chlorid, den Oxydsalzen sind daher 2 At. Eisen 3 At. Wasserstoff äquivalent, ebenso wie wir es Bd. I, S. 469 bei den Thonerdeverbindungen für das Aluminium nachgewiesen haben. Ebenso wie beim Aluminium kann man sich eine weit einfachere Vorstellung von diesen Salzen und Verbindungen machen, wenn man darin eine eigene Modification des Eisens annimmt, welche mit 1 At. Wasserstoff äquivalent ist. Da 2 At. oder 56 Th. des gewöhnlichen Eisens mit 3 At. Wasserstoff äquivalent sind, so sind $\frac{56}{3} = 18{,}66$ .. Th. Eisen mit 1 At. Wasserstoff äquivalent. Das Eisen würde daher mit dem Atomgewichte 18,66 in die sogenannten Oxydsalze eintreten. In diesen Verbindungen bezeichnet man dann das Eisen mit dem kleinen Atomgewichte durch fe. Demnach erhielte man folgende Verbindungen:

FeO Eisenoxydul	Fe_2O_3 oder feO Eisenoxyd,
$FeCl$ Eisenchlorür	Fe_2Cl_3 oder $feCl$ Eisenchlorid,
FeJ Eisenjodür	Fe_2J_3 oder feJ Eisenjodid,
$FeO \,.\, HO$ Eisenoxydulhydrat	$Fe_2O_3 \,.\, 3HO$ oder $feO \,.\, HO$ Eisenoxydhydrat,
$FeO \,.\, SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2''O_4\\Fe_2\end{matrix}\right\}O_4$ Schwefelsaures Eisenoxydul	$Fe_2O_3 \,.\, 3SO_3$ oder $feO \,.\, SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\fe_2\end{matrix}\right\}O_4$ Schwefelsaures Eisenoxyd.

$$Fe_2O_3 \,.\, 3SO_3 + KO \,.\, SO_3 \text{ oder } 3\,(feO \,.\, SO_3) + KO \,.\, SO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}S_2''O_4\\fe_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}S_2''O_4\\feK\end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{Eisenalaun.}$$

Eisenoxyde. Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier verschiedenen Verhältnissen, diese sind:

Eisenoxydul FeO,
Eisenoxyd Fe_2O_3 oder feO,
Eisenoxyduloxyd $FeO.Fe_2O_3$ oder Fe_3O_4,
Eisensäure FeO_3.

Das Eisenoxydul verhält sich wie eine starke Basis, es vereinigt sich mit allen Säuren zu wohl krystallisirbaren oder in Wasser unlöslichen Salzen. Das Eisenoxyd ist ebenfalls eine Basis, seine Affinität zu den Säuren ist indessen nur gering und seine Salze werden durch fast alle übrigen Basen zersetzt; die neutralen Eisenoxydsalze zerfallen sogar in verdünnten Lösungen schon von selbst in ein sehr basisches Salz, welches in

unlöslichem Zustande abgeschieden wird, und in freie Säure, die sich mit dem Wasser verbindet; die kohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen die Eisenoxydsalze vollständig schon in der Kälte. Enthält eine Lösung z. B. Eisenoxydul neben Eisenoxyd, so kann man beide von einander trennen, indem man sie mit kohlensaurem Baryt vermischt; nach wenigen Minuten ist alles Eisenoxyd gefällt, während das Eisenoxydul in Lösung bleibt. Das Eisenoxyduloxyd zerfällt bei der Behandlung mit Säuren in ein Oxyd und in ein Oxydulsalz, es hat daher als solches keine basischen Eigenschaften. Die höchste Oxydationsstufe endlich ist eine schwache Säure, deren Isolirung noch nicht gelungen ist, weil sie, sobald man sie von den Basen abscheidet, zersetzt wird.

Eisenoxydul FeO. In reinem Zustande ist das Eisenoxydul nicht darstellbar, weil es sich im Augenblick seiner Entstehung mit Sauerstoff vereinigt und zu Oxyd verbrennt. Man erhält es indessen mit Wasser verbunden, als Hydrat, wenn man ein vollkommen oxydfreies Eisenoxydulsalz mit Kali fällt. Man wählt dazu am besten eine frische Lösung, die man erhält, wenn man Eisen in Schwefelsäure löst; sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, filtrirt man die Flüssigkeit durch ein faltiges Filter, verdünnt sie mit ausgekochtem Wasser und vermischt sie mit so viel Kalihydrat, welches ebenfalls in luftfreiem ausgekochtem Wasser gelöst ist, bis die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt. Es entsteht dadurch ein weißer Niederschlag, der sich bald zu Boden setzt; die darüberstehende Flüssigkeit zieht man bis auf eine kleine Menge, die den Niederschlag vor Berührung mit der Luft schützt, ab, ersetzt sie durch reines siedendes Wasser und wäscht auf diese Weise so lange aus, bis das Wasser kein lösliches Salz mehr aufnimmt. Der breiförmige Niederschlag wird durch gelindes Erwärmen in einer luftleer gemachten Retorte getrocknet. Es bleibt dabei ein schwach grün gefärbtes Pulver zurück, welches in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verwahrt werden muß, weil das Eisenoxydul sich in Berührung mit der Luft sofort höher oxydirt, wobei eine so bedeutende Wärmeentwicklung stattfinden kann, daß die ganze Masse ins Glühen geräth.

Eisenoxyd Fe_2O_3 oder feO. Diese Verbindung ist weit wichtiger als die vorhergehende, sie kommt in großen Mengen in der Natur vor, als Hämatit mit seinen Abänderungen Eisenglanz und Rotheisenstein (S. 119). Außer zur Eisengewinnung findet das Eisenoxyd mancherlei Verwendung in den Künsten und Gewerben. Ungleich häufiger als das reine Eisenoxyd treffen wir es in der Natur mit Wasser zu Eisenoxydhydrat verbunden an. Dieses ist ebenfalls ein wichtiges Material zur Eisenfabrikation und bildet den Gelbeisenstein und Brauneisenstein (S. 123 und 120). Fast überall in der Natur findet sich das Eisenoxyd oder sein Hydrat, es giebt keine Ackerkrume, in der es nicht vorkommt, jede Pflanzenasche enthält Eisenoxyd, in fast allen Gebirgsmassen ist es in größerer oder geringerer Menge enthalten, vom Blute ist das Eisenoxyd ein steter Bestandtheil; sobald sein Gehalt darin sich auch nur um wenig vermindert, treten sehr ernsthafte Krankheiten ein, die durch eisenhaltige Arzneimittel geheilt werden.

Eisenoxydhydrat bildet sich stets, wenn Eisen mit feuchter Luft in Berührung ist, es ist der Rost, der alle eisernen Gefäße und Utensilien bedeckt, sobald sie längere Zeit der Luft ausgesetzt sind. In vollkommen trockner Luft findet keine Rostbildung Statt, ebenso wenig im Wasser, wenn der Zutritt der Luft gänzlich verhindert wird. Sobald aber beide zusammen auf das Eisen einwirken und namentlich, wenn noch eine Spur einer Säure zugegen ist, rostet das Eisen sofort. Wir finden daher eiserne Geräthe und Waffen, die lange im Boden geruht haben, oft vollständig in Gelb- oder Brauneisenstein verwandelt; war die Berührung nicht so lange dauernd, so bleibt noch ein Kern von metallischem Eisen zurück. Ein praktisch anwendbares Mittel, das Rosten völlig zu verhindern, giebt es nicht. Eines der besten Schutzmittel ist eine dünne Schicht von metallischem Zink, ein verzinktes Eisenblech ist mit dem günstigsten Erfolge namentlich in England unter dem Namen galvanisirtes Eisen zur Dachbedeckung angewandt, das Eisen rostet dann nicht eher, bis die schützende Decke von Zink verletzt und die Berührung des Eisens mit der Luft hergestellt ist; sobald dieses aber geschehen ist, nützt die Verzinkung nichts mehr, denn von diesem Punkte ausgehend erfolgt das Rosten dann mit derselben Energie, wie wenn gar kein Zink zugegen wäre. Bringt man Eisen in eine verdünnte Lösung von Kali oder Natron oder in Kalkwasser, so wird das Rosten verhindert, wenn die Flüssigkeit in 2000 Th. nur 1 Th. einer bei 22° gesättigten Lösung von Kali enthält, bei größerer Verdünnung hört aber die schützende Wirkung auf. Auch einige Salzlösungen, namentlich Boraxlösung verhindern das Rosten, aber alle diese Mittel sind nicht der Art, daß sie sich im täglichen Leben verwenden ließen, und haben daher in der Praxis kein Interesse; die besten Dienste leistet noch ein Ueberzug von einem trocknenden Oele oder einem Firniß. Ein vollkommen blankes Eisen rostet langsam, je unebener die Oberfläche, je mehr sie mit kleinen Rissen und Spalten durchzogen ist, desto leichter bildet sich der Rost, indem die Oxydation, von diesen Stellen ausgehend, sich nach und nach über die ganze Oberfläche verbreitet. Am leichtesten rostet reines Eisen, nicht so leicht das harte, kohlenstoffreiche Stabeisen, noch weniger leicht harter Stahl, hierauf folgt weicher Stahl, dann weiches und endlich hartes Gußeisen.

Das Eisenoxyd läßt sich nach sehr verschiedenen Methoden darstellen. In vollkommenster Reinheit erhält man es, wenn man eine Lösung von Eisenchlorid siedend heiß mit Ammoniak vermischt und die Flüssigkeit so lange im Kochen erhält, bis der anfangs gallertartige Niederschlag sich in einer Probe der Flüssigkeit, die man ruhig stehen läßt, rasch zu Boden setzt. Man läßt dann erkalten, zieht die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit mit einem Heber ab, gießt wiederholt siedend heißes Wasser auf und beendigt das Auswaschen endlich auf einem Filter. Beim Trocknen bleibt Eisenoxydhydrat zurück, welches beim Glühen sich in Eisenoxyd verwandelt.

Bei der Zersetzung eines Eisenoxydsalzes durch Am-

moniak oder durch Kali entsteht zuerst ein rothbrauner Niederschlag von einem sehr basischen Salz, diesem wird, in dem Maße wie mehr des Fällungsmittels hinzukommt, der Gehalt an Säure entzogen, so daß, wenn genau das richtige Verhältniß zwischen Eisenchlorid und Alkali getroffen werden könnte, zuletzt ein reines Eisenoxydhydrat sich bilden müßte. Dieses geschieht aber nie, denn das Eisenoxydhydrat verbindet sich sofort mit dem geringsten Ueberschuß an Ammoniak und Kali zu einem in Wasser unlöslichen Körper, dem durch Waschen mit Wasser nie der Alkaligehalt ganz entzogen werden kann. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag giebt beim Glühen wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks dieses ab; fällt man aber mit Kali, so bleibt dieses mit dem Eisenoxyd verbunden. Bei der quantitativen Analyse darf man sich daher nie des Kalis als Fällungsmittel für das Eisen bedienen und in den Fällen, wo man seine Anwendung nicht umgehen kann, wie bei der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde, muß man das Eisenoxyd von Neuem in Salzsäure lösen und es wieder mit Ammoniak fällen, ehe man sein Gewicht bestimmt. Die Neigung des Eisenoxydhydrats, sich mit Ammoniak zu verbinden, ist außerordentlich groß; jedes natürlich vorkommende Eisenoxyd enthält Ammoniak, in jedem Rostflecken läßt es sich nachweisen.

Nach einem anderen Verfahren löst man 17 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron in seinem vierfachen Gewicht Wasser in einem eisernen Kessel und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Nach und nach fügt man nun 10 Th. krystallisirten Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul, hinzu und läßt die Flüssigkeit mit dem darin entstandenen Niederschlag noch kurze Zeit sieden. Nach dem Erkalten hat sich der weiße, gewöhnlich etwas grünlich gefärbte Niederschlag zu Boden gesetzt und läßt sich dann leicht durch Decantation auswaschen. Durch die Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit kohlensaurem Natron entsteht kohlensaures Eisenoxydul und schwefelsaures Natron. Das kohlensaure Eisenoxydul absorbirt in Berührung mit der Luft rasch Sauerstoff und verwandelt sich während des Trocknens wenigstens zum größten Theil in gelbes Eisenoxydhydrat, welches nach dem vollständigen Auswaschen nur noch getrocknet und schwach geglüht zu werden braucht, um in Eisenoxyd übergeführt zu werden.

Nach A. Vogel erhält man ein außerordentlich schönes Eisenoxyd, wenn man eine siedend heiße Lösung von Eisenvitriol mit einer Lösung von Oxalsäure fällt. Das oxalsaure Eisenoxydul läßt sich ohne Zersetzung auswaschen und trocknen. Erhitzt man aber das trockne Salz nur bis auf 200° oder etwas darüber, so verwandelt es sich in ein höchst zartes Pulver von rothem Eisenoxyd, welches sich namentlich gut zum Poliren des Glases für optische Zwecke eignet.

Setzt man ein Gemenge von gleichen Theilen Eisenvitriol und Kochsalz in einem Tiegel einige Zeit der Rothglühhitze aus und zieht die Masse mit kochendem Wasser aus, so erhält man ein Eisenoxyd in kleinen weichen rothen metallglänzenden Schüppchen, die sich ebenfalls zum Poliren gebrauchen lassen.

Endlich gewinnt man bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure, durch Erhitzen von Eisenvitriol in geschlossenen Gefäßen ein Eisenoxyd, welches unter dem Namen Englisch Roth, Caput mortuum, Colcothar in den Handel kommt und vielfach als Anstrichfarbe benutzt wird. Dieses Eisenoxyd ist nie vollkommen rein, denn die letzten Antheile der Schwefelsäure lassen sich nur durch äußerst heftiges Glühen entfernen.

Das Eisenoxyd ist ein äußerst feines Pulver, dessen Farbe je nach seiner Bereitungsart roth, braunroth, braun, oder nach sehr starkem Glühen bläulich roth ist. In Säuren löst sich nur das Hydrat oder das sehr schwach geglühte Eisenoxyd leicht auf. Das stark geglühte Oxyd ist fast unlöslich und ist nur in Lösung zu bringen, wenn man es Tagelang mit concentrirter Salzsäure digerirt. Es wird aber leicht löslich, sobald man es mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien zum Glühen erhitzt und dann mit Säuren behandelt.

Das Eisenoxydhydrat findet in der Pharmacie Verwendung. Nach der siebenten Auflage der preußischen Pharmakopöe soll es dargestellt werden, indem man 16 Th. Eisenvitriol in 16 Th. Wasser löst, 3 Th. reine Schwefelsäure hinzufügt, in einem geräumigen Gefäß zum Kochen erhitzt und dann nach und nach 6 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zugiebt. Das schwefelsaure Eisenoxydul wird dadurch in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt. Die Zersetzung ist beendigt, sobald ein Tropfen der Lösung, mit einem Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Ferridcyankalium zusammengebracht, keinen blauen Niederschlag, sondern eine braune Färbung giebt. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Wasser so weit verdünnt, bis ihr Gewicht 75 Th. beträgt. Diese gießt man dann unter starkem Umrühren in eine Mischung von 32 Th. Salmiakgeist (0,960 spec. Gew.) und 64 Th. Wasser, wodurch Eisenoxydhydrat gefällt wird. Es soll nach der Zersetzung ein geringer Ueberschuß an Ammoniak vorhanden sein, was man daran erkennt, daß rothes Lackmuspapier von der Flüssigkeit blau gefärbt wird. Sollte die alkalische Reaction verschwunden sein, so giebt man noch so viel Ammoniak hinzu, bis sie wieder eingetreten ist. Der Niederschlag wird auf einem Filter mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, dann gepreßt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Pharmakopöe will bei dieser Vorschrift jegliche Erwärmung vermieden wissen, es soll kalt gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Diese Vorsicht wird angewandt, weil das Eisenoxydhydrat beim Erwärmen selbst in Wasser sein Verbindungswasser ganz oder zum Theil abgiebt und weil das Eisenoxyd am leichtesten in Form von Hydrat löslich ist und im Körper assimilirt wird.

Die frühere Pharmakopöe führte ein frisch gefälltes und in Wasser vertheiltes Eisenoxydhydrat unter dem eigenthümlichen Namen Ferrum hydricum in Aqua, welches bereitet wird, indem man 4 Unzen Eisenchloridlösung von 1,540 spec. Gew. mit 4 Pfd. destillirtem Wasser verdünnt und unter stetem Umrühren 7 Unzen Ammoniaklösung von 0,960 spec. Gew. hinzufügt. Der Niederschlag soll mit destillirtem Wasser auf einem Filter gewaschen und nachher mit so viel Wasser angerührt

werden, daß das Gewicht der ganzen Masse 16 Unzen betrage. Außerdem war noch eine Mischung von diesem Präparat mit essigsaurem Eisenoxyd unter dem Namen Ferrum hydrico-aceticum cum Aqua aufgenommen; die Pharmakopöe schreibt zur Darstellung desselben vor, 2 Th. des sogenannten Ferrum hydricum in Aqua mit 1 Th. essigsaurer Eisenoxydlösung von 1,040 spec. Gew. zu mischen. Beide Präparate dienten als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen, indem das Eisenoxydhydrat sich mit der arsenigen Säure zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt; der Zusatz von essigsaurem Eisenoxyd zu dem einen soll bezwecken, arsenigsaure Salze, die etwa in den Organismus gelangt sein könnten, zu zersetzen und die arsenige Säure daraus abzuscheiden. Beide diese Medicamente sind aus der siebenten Auflage der Pharmakopöe entfernt, weil es sich herausgestellt hat, daß das Eisenoxydhydrat bei langem Aufbewahren unter Wasser selbst in der Kälte sein Verbindungswasser abgiebt und sich in wasserfreies Eisenoxyd verwandelt, welches bei Arsenikvergiftungen wirkungslos ist. Das Ferrum hydricum in Aqua soll jetzt nur für den augenblicklichen Bedarf bereitet werden, indem 30 Th. der officinellen Eisenchloridlösung mit Wasser verdünnt und mit 7 Theilen gebrannter Magnesia, die mit Wasser zu Brei angerieben ist, versetzt werden; das Ganze soll dann mit so viel Wasser verdünnt werden, daß das Gewicht der Mischung 300 Th. betrage.

Verhalten der Eisensalze gegen Reagentien. Die Eisenoxydulsalze und Eisenoxydsalze unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Reagentien auf eine sehr charakteristische Weise, die aber nur dann hervortritt, wenn die Oxydulsalze wirklich chemisch rein und nicht mit einer Spur von Oxyd vermischt sind, welches indessen äußerst leicht eintritt, da alle Eisenoxydulsalze fast momentan Sauerstoff aus der Luft absorbiren. Um beide Salze vergleichen zu können, wählt man am zweckmäßigsten eine ganz frisch bereitete neutrale Lösung von Eisenvitriol, die man noch mit etwas schwefliger Säure vermischt, da eine Oxydation des Eisenoxyduls erst dann eintreten kann, wenn die schweflige Säure durch Sauerstoffabsorption sich in Schwefelsäure verwandelt hat.

Verhalten der Eisensalze gegen Reagentien.

	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.
Schwefelwasserstoff	Bringt in den meisten Salzen keinen Niederschlag hervor. In den Salzen mit schwachen Säuren, wie Essigsäure u. s. w., schwarzer Niederschlag von FeS, der sich in Säuren leicht löst.	Weißer Niederschlag von feinvertheiltem Schwefel, der durch Reduction des Eisenoxyds abgeschieden wird ($Fe_2O_3 + HS = 2FeO + HO + S$).
Schwefelammonium	In neutralen Salzen schwarzer Niederschlag von FeS, in Säuren leicht löslich.	Schwarzer Niederschlag von FeS, in Säuren unter Zurücklassung von Schwefel löslich.
Ammoniak	Weißer Niederschlag von Oxydulhydrat, im Ueberschuß etwas löslich; die Lösung scheidet rasch unter Sauerstoffabsorption Oxydhydrat ab.	Rothbrauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat, im Ueberschuß unlöslich.
Kali	Weißer Niederschlag von Oxydulhydrat, oxydirt sich augenblicklich, wird zuerst grün, dann gelb.	Unlöslicher Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der sich indessen nicht bildet, wenn Weinsäure oder Citronensäure in der Flüssigkeit enthalten ist.
Kohlensaures Natron	Weißer Niederschlag von kohlensaurem Oxydul; verhält sich wie das Oxydulhydrat.	Unter Freiwerden der Kohlensäure fällt Oxydhydrat.
Phosphorsaures Natron	Weißer Niederschlag von phosphorsaurem Oxydul, durch Oxydation rasch blau werdend.	Weißer Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . PO_5$.
Ferrocyankalium	Weißer Niederschlag, bei einer Spur von Oxydsalz hellblau erscheinend.	Dunkelblauer Niederschlag von Berlinerblau.
Ferridcyankalium	Dunkelblauer Niederschlag von Berlinerblau.	Kein Niederschlag; die Lösung wird braun gefärbt.
Schwefelcyankalium	Keine Färbung.	Blutrothe Färbung.
Galläpfeltinctur	Kein Niederschlag; nach kurzer Zeit durch Oxydation ein dintenfarbiger Niederschlag.	Schwarzer Niederschlag (Dinte).
Goldchlorid	Brauner Niederschlag von metallischem Gold.	Kein Niederschlag.
Kohlensaurer Baryt Kohlensaurer Kalk	Kein Niederschlag.	Eisenoxydhydrat.
Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak	Kein Niederschlag.	Braunrothe Niederschläge von benzoesaurem und bernsteinsaurem Eisenoxyd, in Säuren leicht löslich.
Essigsaures Kali	Keine Färbung.	Blutrothe Färbung durch Bildung von essigsaurem Eisenoxyd, welches beim Kochen Eisenoxydhydrat abscheidet.

Die Umwandlung der Eisenoxydulsalze in Oxydsalze geschieht zum Theil schon durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs. Es erfordert indessen sehr lange Zeit, ehe die Zersetzung vollkommen ist; ungleich schneller tritt sie ein, wenn man unter Zusatz von Säure ein kräftig oxydirendes Mittel, wie Salpetersäure, chlorsaures Kali oder Chlorgas anwendet. In wenig Minuten ist dann alles Oxydul in Oxyd übergeführt, man braucht

bei Anwendung von Salpetersäure, nachdem die Flüssigkeit keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr ausstößt, nur einige Zeit zu kochen, um die freie Salpetersäure zu entfernen.

Eisenoxydoxydul. Kommt in der Natur als Magneteisenstein vor (S. 116). Es bildet sich, wenn Eisen im Sauerstoffgas oder an der Luft verbrennt, Hammerschlag, ebenfalls wenn man über rothglühendes Eisen Wasserdämpfe leitet, wobei der Sauerstoff gebunden, der Wasserstoff frei wird. Die Zusammensetzung des Magneteisensteins entspricht der oben angeführten Formel $FeO . Fe_2O_3$ oder Fe_3O_4. Der Hammerschlag hat keine so constante Zusammensetzung, die Schichten desselben, welche in unmittelbarer Berührung mit dem glühenden Eisen waren, sind reicher an Oxydul, die, welche mehr der Luft ausgesetzt waren, enthalten mehr Oxyd.

Auf nassem Wege stellt man ein Eisenoxydoxydulhydrat dar, indem man 2 Th. schwefelsaures Eisenoxydul mit ½ Th. Schwefelsäure vermischt und dann zu der siedenden Lösung so lange Salpetersäure tropft, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Man kocht dann noch einige Zeit, um jeden Ueberschuß von Salpetersäure zu entfernen, und löst, nachdem dieses erreicht ist, noch 1 Th. Eisenvitriol darin auf. Nach dem Verdünnen mit siedendem Wasser fügt man so lange Ammoniak hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit rothes Lackmuspapier gerade blau färbt, und erhält die Flüssigkeit mit dem schwarzen flockigen Niederschlage so lange im Kochen, bis der Niederschlag krystallinisch wird und sich leicht zu Boden setzt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein sammetschwarzes Pulver zurück, dessen Zusammensetzung der Formel $FeO . Fe_2O_3 + 4HO$ entspricht.

Unter dem Namen Ferrum oxydulatum nigrum ist ein Präparat officinell, welches aus abwechselnden Mengen von Eisenoxydul und Eisenoxyd, mit mehr oder weniger Kohle gemischt, besteht. Man erhält es, wenn man das getrocknete kohlensaure Eisenoxydul, welches zum größten Theil aus Eisenoxydhydrat besteht, mit Baumöl zu einer plastischen Masse anrührt und diese in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase über freiem Feuer oder in einer Kapelle zum gelinden Glühen erhitzt und dieses unterhält, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Es bleibt eine zarte sammetschwarze Masse zurück, welche nach dem Zerbrechen der Retorte durch gelindes Reiben in Pulver zu verwandeln ist.

Eisensäure FeO_3. Sie bildet sich, wenn man noch feuchtes Eisenoxydhydrat in concentrirter Kalilauge suspendirt und in diese Flüssigkeit Chlorgas leitet. Nach und nach färbt sich die Lösung erst weinroth, dann tief dunkelroth von entstehendem eisensaurem Kali. In concentrirter Kalilauge ist das eisensaure Kali schwer löslich, ein Theil desselben wird sich daher bei großer Concentration der Lösung in Form eines schwarzen Pulvers ausscheiden, welches man auf einem Ziegelsteine bei niederer Temperatur trocknen kann; das Salz ist dann nicht leicht zersetzbar und kann, wenn es nicht in Contact mit organischen Substanzen kommt, lange verwahrt werden. Die Lösungen sind aber äußerst zersetzbar, bei jedem Versuch, die Säure daraus abzuscheiden, zerfällt sie in Sauerstoffgas und Eisenoxyd, alle nur im Geringsten reducirend wirkenden Körper werden augenblicklich unter Entfärbung der Lösung oxydirt.

Schwefeleisen. Mit dem Schwefel geht das Eisen eine ähnliche Reihe von Verbindungen wie mit dem Sauerstoff ein, von denen einige technische Wichtigkeit haben. Diese sind:

Achtel-Schwefeleisen Fe_8S,
Halb-Schwefeleisen Fe_2S,
Einfach-Schwefeleisen FeS,
Achtsiebtel-Schwefeleisen Fe_7S_8,
Anderthalb-Schwefeleisen Fe_2S_3,
Zweifach-Schwefeleisen FeS_2.

Die ersten beiden dieser Verbindungen bieten wenig Interesse. Das Einfach-Schwefeleisen wird viel im Laboratorium zur Bereitung des Schwefelwasserstoffgases benutzt. Das Achtsiebtel-Schwefeleisen ist der in der Natur vorkommende Magnetkies. Das Anderthalb-Schwefeleisen findet sich mit Schwefelkupfer verbunden im Kupferkies, der die durch die Formel $Cu_2S . Fe_2S_3$ ausgedrückte Zusammensetzung hat. Das Zweifach-Schwefeleisen ist der Schwefelkies und Wasserkies. Ein Eingehen auf alle diese Verbindungen würde hier zu weit führen, wir werden uns daher darauf beschränken, die beiden wichtigsten, das Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen, zu beschreiben.

Einfach-Schwefeleisen. Es wird erhalten, wenn man ein Gemisch von gleichen Theilen Eisenfeile und Schwefelblumen in einen hessischen mit einem Deckel lose verschlossenen Tiegel schüttet, diesen zwischen schwarze Kohlen in einen Windofen stellt und das Brennmaterial durch eine kleine glühende Kohle entzündet. Der Schwefel verbindet sich beim Erhitzen mit dem Eisen, in der Glühhitze entweicht der überschüssig zugesetzte Schwefel und verbrennt zu schwefliger Säure. Obgleich 28 Gewichtstheile Eisen nur 16 Th. Schwefel erfordern, so wendet man doch gleiche Theile von beiden an, weil stets eine gewisse Menge des Schwefels sich verflüchtigt, ehe er sich mit dem Eisen verbunden hat; hätte man daher gleiche Aequivalente genommen, so würde das Product eine niedrigere Schweflungsstufe sein oder metallisches Eisen beigemengt enthalten. Nach dem Erkalten bildet das im Tiegel befindliche Schwefeleisen eine zusammengesinterte Masse oder einen geschmolzenen Regulus.

Erhitzt man eine Stange Stabeisen zum Rothglühen und bringt Schwefel damit in Berührung, so tropft Schwefeleisen ab und kann in einem darunter gestellten Gefäß aufgefangen werden. Eine rothglühende schmiedeeiserne Platte kann durch eine darauf gehaltene Stange Schwefel mit Leichtigkeit durchbohrt werden, da das Schwefeleisen beim Rothglühen schmilzt und dem Vordringen des Schwefels kein Hinderniß bietet.

Das Einfach-Schwefeleisen entsteht ebenfalls, wenn man ein Eisenoxydulsalz mit Schwefelammonium zersetzt. Es bildet dann einen zarten schwarzen Niederschlag, der sich äußerst leicht an der Luft oxydirt und sich dabei zum Theil in schwefelsaures Eisenoxydul, zum Theil in Eisenoxydhydrat unter Abscheidung des Schwefels ver-

wandelt. Bei der Analyse, wo man manchmal gefälltes Schwefeleisen durch Filtration abzuscheiden hat, muß man äußerst sorgsam zu Werke gehen und den Zutritt der Luft durch möglichst rasches Arbeiten auf das geringste Maß beschränken und beim Auswaschen des Niederschlags stets etwas Schwefelammonium zum Waschwasser geben, damit etwa oxydirtes Eisen wieder in Schwefeleisen verwandelt werde. Wollte man ein Filter mit Schwefeleisen über Nacht stehen lassen, so würde man sicher am folgenden Tage einen Theil des Eisens wieder im Filtrat finden.

Zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases stellt man sich am besten ein möglichst dichtes Schwefeleisen dar, wie man es erhält, wenn man einen am Boden gesprungenen oder mit einem gebohrten Loch versehenen hessischen Schmelztiegel mit altem Bandeisen, kleinen Nägeln u. dergl. füllt und ihn so in einem Windofen zum Rothglühen erhitzt. Man trägt nun nach und nach Stangenschwefel ein, der augenblicklich schmilzt und sich mit dem Eisen verbindet. Das flüssige Schwefeleisen fließt durch die untere Oeffnung des Tiegels durch den Rost des Ofens und sammelt sich in einem darunter gestellten eisernen Löffel. Man fährt mit dem Eintragen des Schwefels fort, so lange noch eine irgendwie bedeutende Menge Eisen im Tiegel enthalten ist, dann füllt man von Neuem, ohne den Tiegel aus dem Feuer zu nehmen, mit Eisen, läßt dieses rothglühend werden und giebt wieder Schwefel zu. Damit fährt man fort, bis man eine hinreichende Menge Schwefeleisen gewonnen hat oder bis der Tiegel so schadhaft wird, daß die Operation unterbrochen werden muß. In 12 Stunden lassen sich auf diese Weise leicht 100 Pfd. Schwefeleisen darstellen. Das so erhaltene Product ist eine harte metallische Masse von der Form des zum Auffangen dienenden Löffels, es ist spröde und läßt sich mit dem Hammer leicht zerschlagen. Das Schwefeleisen enthält stets eine geringe Menge nicht mit Schwefel verbundenes Eisen und entwickelt daher außer dem Schwefelwasserstoff stets eine geringe Menge von reinem Wasserstoff, der aber für die Zwecke, zu denen das Schwefelwasserstoffgas im Laboratorium verwandt wird, nicht im Geringsten schädlich ist. Um einen gleichmäßigen Strom von Schwefelwasserstoff zu entwickeln, zerschlägt man das Schwefeleisen in erbsengroße Körner, übergießt diese in einem Gasentwicklungsapparate mit Wasser und fügt dann tropfenweis Schwefelsäure hinzu. Verfährt man auf diese Weise, so geht die Operation mit der größten Regelmäßigkeit vor sich, man erreicht mit wenig Schwefeleisen dasselbe, wozu sonst große Mengen verschwendet werden, und man bemerkt den so lästigen Geruch des Schwefelwasserstoffs kaum.

Zweifach-Schwefeleisen. Kommt in der Natur an manchen Orten in großen Lagermassen als Schwefelkies vor und bildet außerdem einen Bestandtheil mancher Mineralien. Eine Verwendung des Schwefelkieses zur Abscheidung des Eisens ist zwar oft versucht, man hat sie indeß wieder aufgeben müssen, weil eine vollständige Entschwefelung nicht möglich ist und weil das daraus dargestellte Eisen aus diesem Grunde schlechte Eigenschaften hat.

Das natürliche Zweifach-Schwefeleisen hat zwei verschiedene Krystallformen. Gewöhnlich krystallisirt es im regulären System, und die Form, in der man es am häufigsten trifft, ist der Würfel, der entweder scharf ausgebildet ist oder an dem die Flächen des Oktaeders, Dodekaeders u. s. w. vorhanden sind; es wird dann Schwefelkies genannt; auch finden häufig Zwillingsbildungen Statt, der sogenannte Kreuzstein, welcher z. B. bei Vlotho an der Weser vorkommt, besteht aus zwei regelmäßig in einander verwachsenen Tetraedern. Außerdem findet sich das Zweifach-Schwefeleisen in geraden rhombischen Säulen, die dem zwei- und dreigliedrigen Systeme angehören; in dieser Form wird es von den Mineralogen Speerkies, Wasserkies oder Strahlkies genannt.

Beide Formen des Zweifach-Schwefeleisens haben genau gleiche Zusammensetzung, sie unterscheiden sich durch nichts als durch ihre äußere Gestalt. Das Zweifach-Schwefeleisen ist daher dimorph.

In technischer Beziehung ist der Schwefelkies von größter Wichtigkeit, insofern er ein Material zur Gewinnung von Schwefel, zur Fabrikation der Schwefelsäure und des Eisenvitriols liefert. Die Quantität des Schwefels, welche aus dem Schwefelkies abgeschieden wird, ist verhältnißmäßig gering; viel bedeutender ist die Verwendung des Schwefelkieses in der Schwefelsäurefabrikation, die namentlich in neuerer Zeit sehr bedeutend zugenommen hat. Ueber die Rolle, welche der Schwefelkies in der Alaunfabrikation spielt, haben wir früher berichtet (Bd. I. S. 67).

Eisenchloride. Mit dem Chlor vereinigt sich das Eisen in zwei Verhältnissen und bildet damit Salze, die dem Oxydul und dem Oxyd entsprechen. Sie sind:

Eisenchlorür $FeCl$,
Eisenchlorid Fe_2Cl_3 oder $feCl$.

Eisenchlorür. Man erhält es in wäßriger Lösung, wenn man Eisen (Eisenfeile, Draht, Nägel u. s. w.) in Salzsäure löst. Es bildet sich Eisenchlorür, indem das Eisen den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure verdrängt; letzterer entweicht dabei, gemischt mit stinkenden Kohlenwasserstoffen, Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff, wenn Arsen und Phosphor im Eisen zugegen sind. Eine Lösung von Eisenchlorür, dargestellt durch 24-stündige Digestion von 10 Unzen Salzsäure von 1,120 spec. Gew., 5 Unzen Wasser und 2 Unzen Eisen und Filtration, ist der Liquor ferri chlorati der preußischen Pharmakopöe; die Flüssigkeit wird mit 10 Tropfen Salzsäure vermischt, um die Abscheidung eines basischen Oxydsalzes zu verhüten; das specifische Gewicht muß 1,250 bis 1,255 sein. Verdampft man die Lösung bis zur richtigen Concentration, so scheiden sich nach dem Erkalten schöne, große, blaßgrüne Krystalle von Eisenchlorür mit 4 Aeq. Wasser, $FeCl + 4HO$, aus, die, nachdem man die Mutterlauge abgegossen hat, rasch zwischen Filtrirpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden müssen, weil sie sonst leicht durch Oxydation zersetzt werden und durch Wasseranziehung zerfließen. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich.

Auch im trocknen Zustande führt die Pharmakopöe das Eisenchlorür. Es soll dargestellt werden, indem

man die wäßrige Lösung unter stetem Umrühren im Dampfbade bei einer Temperatur von 40 bis 50° zur Trockne verdampft, wobei es denn nicht zu vermeiden ist, daß ein großer Theil des Salzes zersetzt wird. **Mohr** (Commentar zur VI. Aufl. I, 425) giebt eine weit zweckmäßigere Vorschrift, die darin besteht, daß man die siedend heiße Flüssigkeit, unmittelbar so wie man sie erhält, wenn man Eisen in concentrirtester Salzsäure gelöst hat, in einen Kolben mit kurzem Halse filtrirt und sie darin unter heftigem Kochen so weit concentrirt, bis sie anfängt, Salz auszuscheiden. Sie wird dann in eine Porzellanschale gegossen und bei der vollen Temperatur des siedenden Wasserbades oder auf freiem Feuer verdunstet, bis sie einen dicken Brei bildet. Dann läßt man erkalten und findet nach kurzer Zeit das Ganze zu einer lichtgrünen, festen, zerreiblichen Masse erstarrt.

Durch bloßes Erhitzen läßt sich das Eisenchlorür nicht wasserfrei erhalten, es zersetzt sich in entweichende Salzsäure und Eisenoxyd, ehe es alles Wasser verliert. Man kann es aber in wasserfreiem Zustande darstellen, wenn man Salzsäuregas über schwach erhitztes Eisen leitet. Es bildet dann eine weiße schuppige Masse, oder kleine, weiße, würfelförmige Krystalle, die sich vom Eisen ablösen oder selbst im Salzsäurestrome unzersetzt bei erhöhter Temperatur sublimiren lassen.

Eisenchlorid Fe_2Cl_3 oder feCl. Es läßt sich aus dem Chlorür darstellen, indem man in eine wäßrige Lösung desselben Chlorgas leitet oder sie unter Zusatz von Salzsäure mit Salpetersäure erhitzt. Zweckmäßiger stellt man sie dar durch Lösung von feingepulvertem natürlich vorkommendem Eisenoxyd, dem man vorher durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure den gewöhnlich darin vorkommenden geringen Gehalt von kohlensauren Erden entzieht. Nachdem die Säure längere Zeit mit dem Eisenoxyd in gelinder Wärme in Berührung gewesen ist, zieht man die klare Flüssigkeit mit einem Glasheber vom Bodensatz ab und verdampft sie bis zur Syrupsconsistenz, um alle freie Säure zu entfernen. Nach dem Erkalten scheiden sich dunkelrothe Krystalle aus, die je nach dem Grade der Concentration 5 oder 12 Aeq. Wasser enthalten. Das chemisch gebundene Wasser läßt sich ebenso wenig vom Eisenchlorid wie vom Chlorür vollständig trennen. Verdampft man die syrupdicke Lösung in einer Retorte, so entweicht zuerst Wasser, dann folgt Salzsäure, die sich bildet, indem ein Theil des Chlorids sich mit dem noch vorhandenen Wasser in Eisenoxyd und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Steigert man nun die Hitze weiter, so beginnt das unzersetzt gebliebene und wasserfrei gewordene Chlorid zu sublimiren und verdichtet sich, wenn man den Bauch und die Wölbung der Retorte rings mit heißem Sande umgiebt, im Halse, wo es sich in Form von schwarzen, schön metallisch glänzenden Schuppen ansetzt. Mit einem Spatel läßt es sich während der Operation selbst leicht aus dem Halse entfernen, es muß dann aber sofort in ein trocknes erwärmtes Glas gebracht werden, in welchem es aufbewahrt werden kann, weil es sonst Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und zerfließen würde. Läßt man die Retorte vorsichtig und langsam erkalten, so kann man das darin zurückbleibende Eisenoxyd wieder in Salzsäure lösen, die Flüssigkeit von Neuem verdampfen und eine neue Menge des reinen Chlorids darstellen.

Auf trocknem Wege erhält man das Eisenchlorid, wenn man ein weites Glasrohr mit blankem Eisendraht füllt, das eine Ende in ein durch einen Kork lose verschlossenes Glas münden läßt und das andere Ende mit einem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung setzt. Das Chlorgas läßt man, um es von Salzsäure zu befreien, erst durch Wasser streichen und trocknet es dann in einem Systeme von U-Röhren mittelst Schwefelsäure und Chlorcalcium. Sobald das Rohr und die Flasche ganz mit Chlor gefüllt sind, erhitzt man das Rohr gelinde zwischen glühenden Kohlen. Das Chlor verbindet sich sofort mit dem Eisen und das Eisenchlorid wird wie in schwarzen Schneeflocken in das vorgelegte Glas getrieben. Die Vereinigung des Chlors mit dem Eisen ist so energisch, daß man kaum die Gegenwart dieses so lästigen Gases bemerkt, selbst wenn man es in sehr starkem Strome entwickelt.

Das Eisenchlorid ist in verschiedenen Formen officinell. Die preußische Pharmakopöe giebt es in flüssiger Form; andere schreiben vor, es krystallisiren zu lassen; andere endlich lassen das wasserfreie Chlorid vorräthig halten. Die preußische Pharmakopöe nennt es Liquor ferri sesquichlorati und läßt es bereiten aus 12 Unzen Liquor ferri chlorati, welche mit 8 Unzen Salzsäure von 1,120 spec. Gew. vermischt und durch allmäligen Zusatz von $3\frac{1}{2}$ Unze Salpetersäure von 1,200 spec. Gew. in Chlorid verwandelt werden. Die Flüssigkeit wird so weit concentrirt, daß sie beim Erkalten erstarrt; der Rückstand wird unter gelindem Erwärmen und unter Hinzufügung von etwas Salzsäure in 6 Unzen Wasser gelöst und dieses dann so weit verdampft, daß noch 6 Unzen Flüssigkeit zurückbleiben. Endlich wird so viel Wasser zugesetzt, daß die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,535 bis 1,540 zeigt. Das wiederholte Verdampfen unter Zusatz von Salzsäure bezweckt, die Salpetersäure vollständig zu zersetzen, und durch die letzte Concentration soll jeder Ueberschuß an Salzsäure entfernt werden.

Der Spiritus ferri chlorati aethereus oder Spiritus sulfurico-aethereus martiatus oder die Tinctura tonica nervina Bestuschefii ist ein Gemisch von 2 Drachmen Liquor ferri sesquichlorati, 1 Unze Aether und 3 Unzen Alkohol.

Kohlensaures Eisenoxydul $FeO\ .\ CO_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\ Fe_2\end{matrix}\right\}O_4$. Ein kohlensaures Eisenoxyd ist nicht bekannt; das Oxydulsalz findet sich in der Natur als Spatheisenstein, Sphärosiderit, Stahlstein, Flinz und ist ein Material zu Eisengewinnung (S. 125). Außerdem kommt das kohlensaure Eisenoxydul in Kohlensäure gelöst in allen sogenannten Stahlwässern vor. Künstlich läßt sich das kohlensaure Eisenoxydul in chemisch reinem Zustande nicht darstellen, denn beim Trocknen an der Luft absorbirt es sofort Sauerstoff und verwandelt sich zum größten Theil wenigstens in Eisenoxydhydrat. Ein solches Präparat ist unter dem alten Namen Ferrum carbonicum, den die sechste

Auflage der preußischen Pharmakopöe durch Ferrum hydricum ersetzte und der gleichbedeutend mit Ferrum oxydatum fuscum ist, officinell. In der siebenten Auflage der preußischen Pharmakopöe ist das Ferrum hydricum dagegen Eisenoxydhydrat (s. oben). Nach der Pharmakopöe wird das Ferrum hydricum durch Vermischen von 1 Pfd. Eisenvitriol, der in 6 Pfd. warmem destillirtem Wasser gelöst ist, mit einer Lösung von 14 Unzen kohlensaurem Natron in der vierfachen Menge destillirten Wassers dargestellt. Der Niederschlag soll abfiltrirt, zuerst mit siedend heißem, gewöhnlichem, dann mit destillirtem Wasser gewaschen werden. Der Rückstand soll in der Presse möglichst von Wasser befreit und bei der gelindesten Wärme getrocknet werden. Die Pharmakopöe verlangt, daß das fertige Präparat ein mit Salzsäure aufbrausendes, rothbraunes Pulver sei; es soll demnach ein kohlensaures Eisenoxydul haltendes Eisenoxydhydrat sein. Der Gehalt an Kohlensäure wird um so höher sein, je rascher man beim Auswaschen verfährt, je weniger der feuchte Niederschlag mit der Luft in Berührung kommt, je vollständiger man auspreßt und je zweckmäßiger die Vorrichtungen zum Trocknen getroffen werden.

Verfährt man bei der Bereitung, wie oben beim Eisenoxydulhydrat (S. 437) gezeigt wurde, nur indem man natürlich statt des Kalis kohlensaures Natron anwendet und die Retorte, in welcher das Trocknen stattgefunden hat, mit Kohlensäure füllt, ehe man das Präparat herausnimmt, so erhält man ein hellgrünes Pulver, welches fast reines kohlensaures Eisenoxydul ist. Dieses hat aber eine so große Affinität zum Sauerstoff, daß es in Berührung mit der Luft sich sofort oxydirt, welches manchmal so energisch vor sich geht, daß die ganze Masse ins Glühen geräth und zu Oxyd verbrennt (vgl. Mohr's Commentar zur VI. Aufl. I, 430).

Die Veränderung des Präparats läßt sich aber nach Mohr vermeiden, wenn man ihm vor dem Trocknen nur eine geringe Menge Zucker, arabisches Gummi oder eine ähnliche Substanz zusetzt. Man fällt Eisenvitriol, indem man ihn in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron einträgt, wie oben (S. 439) beschrieben ist, wäscht den Niederschlag mit siedend heißem Wasser, läßt, nachdem das Waschwasser keine Reaction mit Chlorbaryum mehr giebt, auf einem leinenen Colatorium abtropfen, drückt das meiste Wasser mit der Hand aus, bringt das Tuch mit dem Brei in die Presse, entfernt durch kräftiges Pressen den größten Theil des darin zurückgebliebenen Wassers, reibt den aus 10 Unzen Eisenvitriol entstandenen Niederschlag mit 2 Drachmen Zucker an und trocknet ihn dann auf Fließpapier. Es stellt so ein grünes Pulver dar, welches mit Säuren lebhaft aufbraust. Die Quantität des zugesetzten Zuckers ist so gering, daß sie kaum in Betracht kommt.

Die badische und andere Pharmakopöen führen unter dem Namen Ferrum carbonicum saccharatum ein Präparat, welches auf ähnliche Weise bereitet, aber mit einer größeren Menge Zucker vermischt wird. Bei der Darstellung desselben muß man sich nach der Vorschrift der Pharmakopöe richten.

Phosphorsaure Eisensalze. Von den verschiedenen Verbindungen der Phosphorsäuren mit dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd haben nur zwei für den praktischen Chemiker Interesse. Es sind:

Dreibasisch-phosphorsaures Eisenoxydul $3\,FeO\,.\,PO_5$

$$\text{oder}\ \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O_2\\Fe_3\end{matrix}\right\}O_6,$$

Dreibasisch-phosphorsaures Eisenoxyd $Fe_2O_3\,.\,PO_5$

$$\text{oder}\ \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O_2\\fe_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

Das Oxydulsalz erhält man, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul mit phosphorsaurem Natron fällt. Es findet dabei die durch die folgende Gleichung ausgedrückte Zersetzung Statt:

$$\underbrace{3\,(FeO\,.\,SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}} + \underbrace{2\,NaO\,.\,HO\,.\,PO_5}_{\text{Phosphorsaures Natron.}} = \underbrace{3\,FeO\,.\,PO_5}_{\text{Phosphorsaures Eisenoxydul.}} + \underbrace{2\,(NaO\,.\,SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Natron.}} + \underbrace{HO\,.\,SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Oder:

$$3\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2}O_4\\Fe_2\end{matrix}\right\}O_4\right)}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul.}} + 2\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O_2\\Na_2H\end{matrix}\right\}O_6\right)}_{\text{Phosphorsaures Natron.}} = 2\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O_2\\Fe_3\end{matrix}\right\}O_6\right)}_{\text{Phosphorsaures Eisenoxydul.}} + 2\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2}O_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4\right)}_{\text{Schwefelsaures Natron.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Da im phosphorsauren Natron 1 At. Basis durch Wasser vertreten ist, so muß 1 At. Schwefelsäure frei werden, weil im phosphorsauren Eisenoxydul 3 At. Eisenoxydul enthalten sind. Der weiße Niederschlag ist ein Hydrat, er absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff, giebt dabei Wasser ab, nimmt eine blaue Farbe an und enthält dann phosphorsaures Eisenoxyduloxyd, welches unter dem Namen Ferrum phosphoricum officinell ist. Eine ähnliche Verbindung findet sich in der Natur, es ist der Vivianit, das Eisenblau oder die Blaueisenerde. Seine Zusammensetzung entspricht nach Rammelsberg der Formel $6\,(3\,Fe_2O_3\,.\,PO_5 + 8\,HO) + (3\,Fe_2O_3\,.\,2\,PO_5 + 8\,HO)$.

Das phosphorsaure Eisenoxyd entsteht beim Vermischen von Eisenchlorid mit phosphorsaurem Natron:

$$\underbrace{Fe_2Cl_3}_{\text{Eisenchlorid.}} + \underbrace{2\,NaO\,.\,HO\,.\,PO_5}_{\text{Phosphorsaures Natron.}} = \underbrace{Fe_2O_3\,.\,PO_5}_{\text{Phosphorsaures Eisenoxyd.}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Chlornatrium.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}$$

Oder:

$$\underbrace{3\,feCl}_{\text{Eisenchlorid.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O_2\\Na_2H\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Phosphorsaures Natron.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O_2\\fe_3\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Phosphorsaures Eisenoxyd.}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Chlornatrium.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}$$

Es ist ein weißer Niederschlag, der sich leicht in Schwefelsäure oder Salzsäure löst, der aber unlöslich in Essigsäure ist. Aus der sauren Lösung wird durch Alkalien phosphorsaures Eisenoxyd wieder gefällt. Das phosphorsaure Eisenoxyd wird indessen vollständig zersetzt, wenn man es mit Schwefelammonium digerirt oder mit kohlensaurem Natron-Kali schmilzt. Auf die-

ses Verhalten sind verschiedene Methoden der Phosphorsäurebestimmung gegründet.

Salpetersaure Eisensalze. Es giebt ein Oxydul- und ein Oxydsalz, von denen das letztere Verwendung in der Färberei findet. Ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln:

Salpetersaures Eisenoxydul $FeO \cdot NO_5$ oder $\left.\begin{matrix} N'O_4 \\ Fe \end{matrix}\right\} O_2$,

Salpetersaures Eisenoxyd $Fe_2O_3 \cdot 3\,NO_5$ oder $\left.\begin{matrix} N'O_4 \\ fe \end{matrix}\right\} O_2$.

Das Oxydulsalz entsteht, wenn man Eisen in sehr verdünnter Salpetersäure löst und dabei jede Temperaturerhöhung vermeidet. Es findet dabei keine Gasentwicklung weder von Wasserstoffgas, noch von salpetriger Säure Statt, denn der bei der Zersetzung freiwerdende Wasserstoff reagirt auf die Salpetersäure, bildet mit dem Sauerstoff derselben Wasser und verbindet sich mit ihrem Stickstoff zu Ammoniak, so daß die Lösung dann salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak enthält. Die Zersetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{8\,Fe}_{\text{Eisen.}} + \underbrace{10\,HO \cdot NO_5}_{\text{Salpetersäure.}} = \underbrace{8\,FeO \cdot NO_5}_{\text{Salpetersaures Eisenoxydul.}} + \underbrace{NH_4O \cdot NO_5}_{\text{Salpetersaures Ammoniak.}} + \underbrace{6\,HO}_{\text{Wasser.}}$$

Oder:

$$\underbrace{8\,Fe}_{\text{Eisen.}} + \underbrace{10\left(\left.\begin{matrix} N'O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right)}_{\text{Salpetersäure.}} = \underbrace{8\left(\left.\begin{matrix} N'O_4 \\ Fe \end{matrix}\right\} O_2\right)}_{\text{Salpetersaures Eisenoxydul.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} NO_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Salpetersaures Ammoniak.}} + \underbrace{3\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right)}_{\text{Wasser.}}$$

Man kann das salpetersaure Eisenoxydul auch bereiten, indem man in verdünnte eiskalte Salpetersäure feingepulvertes Schwefeleisen einträgt. Dieses löst sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu salpetersaurem Eisenoxydul. Man hat dabei darauf zu achten, daß die Temperatur nie auch nur wenige Grade über den Gefrierpunkt steigt, denn bei der gelindesten Erwärmung zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von Stickoxydgas in salpetersaures Eisenoxyd. Um das Salz in Krystallen zu erhalten, hat man die Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu verdampfen.

Salpetersaures Eisenoxyd. Bringt man Eisen in concentrirte Salpetersäure, so löst sich dieses unter starker Erwärmung und unter Entwicklung von rothen Dämpfen von Stickoxyd und salpetriger Säure zu salpetersaurem Eisenoxyd. Die so erhaltene braune Flüssigkeit findet Verwendung in der Färberei. Für diesen Zweck kann man sie sich aber weit vortheilhafter darstellen, indem man das natürlich vorkommende Eisenoxyd, Rotheisenstein, Blutstein u. s. w. in Salpetersäure löst, da man dann die große Menge der Salpetersäure, welche zur Oxydation des Eisens erforderlich ist, erspart. Man wendet dazu dann am besten die rohe Salpetersäure von 36° B. an, verdünnt sie mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser und trägt nöthigenfalls unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit den gepulverten Eisenstein ein, so lange dieser sich noch auflöst. Nach der Neutralisation wird die Flüssigkeit am Aräometer ungefähr 40° B. zeigen; sollte sie etwas schwächer sein, so fügt man eine hinreichende Menge einer stärkeren Lösung hinzu, sollte sie dagegen zu concentrirt sein, so verdünnt man mit der erforderlichen Menge Wasser.

Schwefelsaure Eisensalze. Die schwefelsauren Salze entsprechen ihrer Zusammensetzung nach den vorhergehenden. Sie sind:

Schwefelsaures Eisenoxydul $FeO \cdot SO_3$ oder $\left.\begin{matrix} S_2\overset{''}{O}_4 \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} O_4$,

Schwefelsaures Eisenoxyd $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3$ oder $\left.\begin{matrix} S_2\overset{''}{O}_4 \\ fe_2 \end{matrix}\right\} O_4$.

Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser. Dieses ist das bei Weitem wichtigste Eisensalz, da es die vielfachste Anwendung in Künsten und Gewerben findet und da es der Ausgangspunkt für die Darstellung einer großen Menge anderer Verbindungen des Eisens ist. Man erhält es in reinem Zustande, wenn man Eisen in mäßig verdünnter Schwefelsäure löst und die Flüssigkeit so lange mit überschüssigem Eisen in Berührung läßt, bis die Säure vollkommen neutralisirt ist, was man daran erkennt, daß, selbst beim Erwärmen, keine Entwicklung von Wasserstoffgas mehr eintritt. Die heiße Flüssigkeit filtrirt man rasch in eine Porzellanschale, in welche man vorher einige Tropfen Schwefelsäure gegossen hat; dieser Zusatz von Schwefelsäure dient dazu, etwa durch Sauerstoffabsorption sich bildendes basisch schwefelsaures Eisenoxyd in Lösung zu erhalten. Nach dem Erkalten wird sich das schwefelsaure Eisenoxydul in schönen hellblaugrünen Krystallen abgeschieden haben. Die Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser abgespült, zwischen Fließpapier von anhängender Flüssigkeit befreit und dann bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet. Die Krystalle enthalten 7 Aeq. Krystallwasser, von dem sie schon bei sehr gelindem Erwärmen einen Theil verlieren und zu einer weißen, undurchsichtigen Masse verwittern. Sie lösen sich in 1,6 Th. kaltem und 0,3 Th. kochendem Wasser. Die Lösung nimmt mit großer Begierde Sauerstoff aus der Luft auf, wobei sie sich durch Abscheidung eines braunen, basischen Oxydsalzes trübt. Ganz ähnlich verhalten sich die Krystalle; setzt man sie feuchter Luft aus, so verlieren sie bald ihre schöne grüne Farbe und bedecken sich mit einem braunen Anflug des basischen Salzes. Dieses geschieht, nach Bonsdorf, um so leichter, je weniger sie getrocknet waren, je feuchter die Luft und aus einer je neutraleren Lösung sie erhalten wurden. In nicht zu feuchter Luft halten sich die Krystalle, welche aus einer etwas sauren Lösung angeschossen sind, ziemlich lange. Um einen größeren Vorrath von Eisenvitriolkrystallen längere Zeit zu conserviren, thut man wohl, in die Flasche, welche zur Aufbewahrung dienen soll, vor der Füllung etwas Aether zu gießen, oder die darin enthaltene Luft durch Kohlensäure zu verdrängen.

Die hohe Oxydationsfähigkeit des gewöhnlichen Eisenvitriols macht ihn für manche Zwecke, bei denen

man sich nur eines vollkommen oxydfreien Salzes bedienen kann, wie z. B. bei der Chlorometrie und Braunsteinanalyse, fast unbrauchbar. Man kann sich indessen ein Präparat darstellen, welches sich sehr lange Zeit völlig unverändert hält. Es geschieht, indem man die frische schwefelsaure Lösung des Eisens unmittelbar in Alkohol filtrirt. Das schwefelsaure Eisenoxydul scheidet sich dabei sofort als feiner Niederschlag von kleinen regelmäßig ausgebildeten Krystallen aus, welche keine Spur von Oxydsalz enthalten können. Der krystallinische Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, durch Pressung zwischen Fließpapier von anhängendem Alkohol befreit und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Im Großen bedient man sich verschiedener Methoden zur Darstellung des Eisenvitriols. Unstreitig das reinste Product erhält man, wenn man auf ähnliche Weise, wie oben angegeben ist, verfährt. Man bedient sich dann entweder der rohen, schwachen Schwefelsäure, wie man sie unmittelbar aus den Bleikammern der Vitriolölfabriken erhält; oder man kann dazu auch Schwefelsäure anwenden, die schon zu verschiedenen technischen Zwecken gedient hat, wie z. B. zur Darstellung des Aethers oder zur Oelraffinerie. Die Säure wird so weit mit Wasser verdünnt, daß sie ein specifisches Gewicht 1,150 zeigt; man erwärmt sie gelinde in einer bleiernen oder kupfernen Pfanne und trägt so lange altes Eisen ein, als dieses noch unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Die Flüssigkeit läßt man einige Zeit mit überschüssigem Eisen in Berührung, weil dadurch fremde Metalle, wie Kupfer u. dgl. gefällt werden. Nimmt man eine kleine Probe auf einem Glasscherben heraus und zeigt diese durch Bildung eines Salzhäutchens eine hinreichende Concentration der Flüssigkeit an, so zieht man mittelst eines Hebers die Lösung von dem Bodensatze ab und läßt sie in ein geräumiges Reservoir fließen, worin sie wohlbedeckt 24 Stunden lang stehen bleibt. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich die in der Flüssigkeit suspendirten Unreinigkeiten zu Boden gesetzt und man kann dann mit einem Heber die klare Lauge abziehen. Diese fließt durch hölzerne, mit Blei ausgelegte Rinnen in 7 Fuß weite und 3$\frac{1}{2}$ Fuß tiefe, hölzerne, runde Krystallisationsgefäße, die ebenfalls mit Blei ausgelegt sind. Quer über diese Gefäße legt man hölzerne Leisten, in welche man Löcher gebohrt hat, um darin Bindfaden, Strohhalme, kleine Stäbchen u. dgl. befestigen zu können. Von diesen Punkten ausgehend, bilden sich die Krystalle in schöner, regelmäßiger Weise aus und die daran angeschossenen sind namentlich weit reiner als die am Boden abgelagerten. Nach 12 bis 14 Tagen ist die Krystallisation beendet. Mittelst eines Hebers zieht man die Mutterlauge ab, bricht die Krystalle los, wäscht sie mit etwas Wasser und trocknet sie. Die Krystalle vom Boden des Krystallisationsgefäßes, sowie die Mutterlauge werden in die Lösungspfanne zurückgebracht und mit neuen Mengen Schwefelsäure und Eisen wieder verarbeitet.

Nach einem anderen Verfahren bedient man sich des natürlich vorkommenden **Schwefeleisens**. Dem Einfach-Schwefeleisen brauchen nur 4 Aeq. Sauerstoff hinzugefügt zu werden, um es in schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln. Bei einigen Sorten des Schwefeleisens findet diese Umwandlung ganz von selbst Statt, man braucht sie nur der Luft auszusetzen, um ihre Verwitterung einzuleiten, andere Arten bedürfen, ehe sie verwittern, eines vorbereitenden Röstens. Zu den ersteren gehört der Wasser-, Speer- oder Kammkies und der Magnet- oder Leberkies, zu den letzteren der Schwefelkies. Dieses verschiedene Verhalten des Schwefel- und des Wasserkieses, welche doch ganz genau gleiche Zusammensetzungen haben, ist höchst eigenthümlich und kann wohl nur durch eine verschiedene Gruppirung der Moleküle erklärt werden, welche beim einen regelmäßig, beim anderen mehr verworren ist und in letzterem Falle auch leicht die Veränderung durch Oxydation erleidet.

Die Fabrikation aus **Wasser- oder Leberkies** ist am einfachsten. Man wirft diese auf Halden mit wasserdichter Sohle und läßt sie darauf längere Zeit dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt. Bald wird man ein Zerklüften der Kiesstücke bemerken. Haarförmige Krystallbüschel fangen an zu effloresciren und der ganze Haufen bedeckt sich mit einer weißen Masse von Eisenvitriol. Nachdem sich hinreichend hiervon angesammelt, leitet man Wasser über den Haufen und löst den Vitriol möglichst vollständig auf. Die ersten Waschwasser werden für sich getrennt aufgefangen, um direct versotten zu werden, die späteren schwächeren werden entweder noch einmal über den Haufen gepumpt, um noch Salz auszuziehen, oder sie werden statt des reinen Wassers bei der Auslaugung eines anderen Haufens benutzt. Der Haufen wird dann wieder sich selbst überlassen, bis sich nach Verlauf einer gewissen Zeit eine hinreichende Menge von Vitriol wieder erzeugt hat.

Bei der Verarbeitung von **Schwefelkies** leitet man die Verwitterung dadurch ein, daß man ihn röstet. Es geschieht dies entweder in einem Flammofen oder in Destillationsapparaten oder aber auch in Haufen. In den beiden ersten Fällen erhält man die **Schwefelabbrände**, welche dann ebenso behandelt werden, wie die Wasserkiese. Das Rösten in Haufen ist ganz dem analog, wie wir es bei der Alaunfabrikation (Bd. I. S. 67 ff.) beschrieben haben. Es gehen dabei dieselben Processe vor sich, ein Theil des Schwefels verbrennt zu schwefliger Säure, die, wenn sie in der Gebirgsmasse keine Basen findet, mit der sie sich vereinigen könnte, in die Atmosphäre entweicht, während sie im entgegengesetzten Falle mit diesen Basen verbunden zurückbleiben und zur Alaunbildung Veranlassung geben wird; das zurückbleibende Schwefeleisen oxydirt sich entweder direct zu schwefelsaurem Eisenoxydul oder wird beim Liegen des Haufens an der Luft in dieses übergeführt. Alaun- und Vitriolfabrikation gehen daher sehr häufig Hand in Hand, und je nach dem Verhältniß des Vitriols zur schwefelsauren Thonerde wird man die Trennung der beiden Substanzen auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Hat man viel Vitriol und wenig schwefelsaure Thonerde, so wird man bis zum Krystallisationspunkte verdampfen und das schwefelsaure Eisenoxydul auskrystallisiren lassen, während die viel leichter lösliche schwefelsaure Thonerde in der Mutter-

lauge verbleibt und später auf Alaun verarbeitet wird. Hat man dagegen viel schwefelsaure Thonerde und wenig Eisenvitriol, so fügt man zu der eingedampften Lauge Kali- oder Ammoniaksalze, läßt den Alaun auskrystallisiren, wobei dann der Eisenvitriol in der Mutterlauge bleibt und durch weiteres Versieden und Krystallisiren gewonnen wird.

Auf welche Weise man die Röstung auch bewerkstelligt hat, stets laugt man die Rückstände mit Wasser aus, stürzt sie dann auf Halden und läßt die Verwitterung vor sich gehen. Man hat dann dafür zu sorgen, daß vor Allem die Unterlage, worauf die Halde ruht, vollkommen wasserdicht sei, was entweder durch eine Lage festgestampften Thon oder durch Aufführung eines soliden Fundaments erreicht wird, weil sonst durch wiederholte Regengüsse ein nicht unbeträchtlicher Theil des Vitriols in den Untergrund versinken würde. Bei einer rationellen Vorrichtung werden die abfließenden Laugen durch Rinnen in besondere Cisternen geleitet und bei anhaltendem trocknen Wetter von Zeit zu Zeit wieder über die Haufen gepumpt, um diese etwas feucht zu erhalten, oder man verwendet sie zum Auslaugen des Röstgutes.

Die ersten Laugen zeigen gewöhnlich nur einen Salzgehalt von 7 bis 8 Proc. Sie werden in gemauerten Pfannen mit oberschlägiger Feuerung zuerst bis auf ungefähr 20 Proc. verdampft, es scheidet sich dabei in Folge der Oxydation eine mehr oder weniger bedeutende Menge basisch schwefelsaures Eisenoxyd in Form eines gelbbraunen Schlammes, Vitriolschmand, aus. Um diesen zu entfernen, leitet man die Lauge in eine geräumige Cisterne und läßt sie darin so lange verweilen, bis sie klar geworden ist. Sollte den Kiesen auch Kupferkies beigemengt sein, so enthält die Lauge neben dem Eisenvitriol auch Kupfervitriol; um diesen zu zersetzen, zieht man die geklärte Lauge mittelst eines Hebers in einen anderen Behälter, der altes Eisen enthält, das Eisen schlägt das Kupfer metallisch nieder, während 1 Aeq. Eisen an dessen Stelle tritt. Arbeitet man, wie es gewöhnlich der Fall ist, mit einer kupferfreien Lauge, so bringt man sie gleich nach dem Klären in eine zweite Pfanne zum Gaarsud, wobei man sie so weit concentrirt, daß sie in der Siedhitze einen Salzgehalt von 48 Proc. zeigt. Nach einer nochmaligen Klärung, die indessen weit rascher als die erstere erfolgt, läßt man die Lauge in Krystallisationsgefäße, die ganz den oben (S. 453) beschriebenen analog sind, fließen, worin sich je nach der Temperatur der umgebenden Luft in 10 bis 14 Tagen große Massen von Vitriol ausgeschieden haben werden. Die Mutterlauge pflegt durch die lange fortgesetzte Berührung mit der Luft ziemlich viel Eisenoxydsalz zu enthalten; um sie hiervon zu befreien, erhitzt man sie mit metallischem Eisen, am besten unter Hinzufügung von etwas Schwefelsäure, und vereint sie dann wieder mit der Vitriollauge beim Gaarsude.

Endlich sind noch zwei andere Gewinnungsmethoden des Eisenvitriols zu erwähnen. Das Grubenwasser zu Falun enthält Kupfervitriol; um diesen zu zersetzen und das Kupfer daraus abzuscheiden, bringt man es mit Eisen in Berührung, wodurch das Kupfer ausgefällt wird, Cementkupfer, und Eisenvitriol entsteht. Die sehr schwache Lauge wird durch Gradirung auf Dornenwänden concentrirt und versotten. Im Rammelsberg bei Goslar hat man vor alter Zeit die abgebauten Grubenräume mit nicht schmelzwürdiger Gangart, welche zum größten Theil aus Schwefelskies bestand, ausgefüllt. Allmälig sind diese Kiese in Verwitterung übergegangen und haben eine dichte, feste Masse gebildet, welche die Bergleute den alten Mann nennen. Dieser wird gegenwärtig losgebrochen, ausgelaugt und direct auf Eisenvitriol verarbeitet.

Als Nebenproduct wird Eisenvitriol in der Schwefelsäurefabrik zu Oker am Unterharze bei der Reinigung der arsenhaltigen Kammersäure mittelst Schwefelwasserstoffs gewonnen. Zur Darstellung des letzteren thut man in bleierne Cylinder mit gewölbtem Deckel von 2 Fuß Durchmesser und $2^3/_4$ Fuß hann. Höhe durch eine verschraubbare Oeffnung 30 Pfd. Schwefelsäure von 30° B., 35 Pfd. durch Dampf erhitztes Wasser und 10 Pfd. Schwefeleisen in wallnußgroßen Stücken. Das entwickelte Schwefelwasserstoffgas wird durch eine bleierne Röhre in die Säurepfannen geleitet, die gebildete Eisenvitriollauge aber oberhalb des Gefäßbodens durch eine verschließbare Röhre in einen mit Blei ausgeschlagenen Kasten abgelassen, aus welchem sie in die 8 Fuß 6 Zoll lange, 7 Fuß breite und 2 Fuß 3 Zoll tiefe bleierne Siedepfanne fließt. Nachdem zur Abstumpfung der freien Säure Eisen in die Flüssigkeit gebracht, concentrirt man die Lauge bis 40° B., klärt und kühlt sie und läßt sie in 3 Fuß 6 Zoll hohen, 5 Fuß breiten und 5 Fuß langen mit Blei ausgefütterten Kästen krystallisiren. Die nach 2 bis 3 Wochen beendigte Krystallisation wird durch 20 in die Lauge eingehängte Bleistreifen in jedem Kasten befördert. Die Krystalle von den Wänden und Bleistreifen werden auf einer Bühne getrocknet, der Bodensatz aus den Kästen beim Sieden wieder zugesetzt. Die Mutterlauge wird mit Rohlauge nochmals versotten. Von einem 24 bis 36 Stunden dauernden Sud erhält man mit 6 Balgen à $2^1/_2$ hann. Cbf. Steinkohlen 20 bis 30 Ctnr. Vitriol.

Schwefelsaures Eisenoxyd. Das neutrale Salz erhält man, wenn man eine Lösung von 10 Th. Eisenvitriol mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und unter Erwärmen der Flüssigkeit so viel Salpetersäure hinzufügt, als erforderlich ist, um alles Oxydul in Oxydsalz überzuführen. Die braunrothe Flüssigkeit hinterläßt beim Verdampfen zur Trockne ein weißes, wasserfreies Salz, welches sich schwierig wieder in Wasser löst.

Das schwefelsaure Eisenoxyd, sowie die meisten der übrigen Oxydsalze, ist im Stande, eine große Reihe von basischen Salzen zu bilden, deren nähere Betrachtung hier aber zu weit führen würde. Mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak verbindet sich das schwefelsaure Eisenoxyd zu Eisenalaunen, die den Thonerdealaunen vollkommen entsprechen, mit der Ausnahme, daß die Thonerde durch Eisenoxyd vertreten ist.

Quantitative Bestimmung des Eisens. Das Eisen läßt sich entweder gewichtsanalytisch oder mit großer Schärfe auch maßanalytisch bestimmen.

A. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethoden.

1) Als Eisenoxyd. Alle Eisensalze, deren Säuren durch Glühen zerstört oder verflüchtigt werden, hinterlassen bei starker Rothgluth reines Eisenoxyd, gleichviel ob die Salze Oxydul- oder Oxydsalze waren. Die Salze werden zunächst im bedeckten Platintiegel gelinde erhitzt, um Krystallwasser, wenn sie solches enthalten, zu entfernen. Allmälig erhitzt man stärker, öffnet den Deckel und legt den Tiegel schief, so daß die Luft freien Zutritt hat, und steigert die Temperatur allmälig bis zur stärksten Rothgluth. Nach dem Erkalten wägt man und erhitzt von Neuem, bis das Gewicht constant bleibt.

Sind neben dem Eisen andere Körper zugegen, so hat man das Eisen abzuscheiden. Dieses geschieht

a) als Eisenoxydhydrat. Die siedend heiße Lösung wird mit Ammoniak in möglichst geringem Ueberschuß versetzt, zum vollen Sieden erhitzt und rasch filtrirt. Die heiße Flüssigkeit läuft sehr schnell durch das Filter. Der rothe Niederschlag von Eisenoxydhydrat wird ohne Unterbrechung mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Reaction auf die zur Lösung verwandte Säure mehr giebt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag so weit als möglich vom Filter getrennt, das Filter verbrannt, die Asche mit dem Niederschlage vereinigt und nun im Platintiegel schwach geglüht. Nach dem Erkalten befeuchtet man zweckmäßig mit einem Tropfen Salpetersäure, um das durch die Verbrennung der organischen Substanz des Filters etwa reducirte Eisenoxydul wieder zu oxydiren, verdampft den Ueberschuß der Salpetersäure und glüht von Neuem. Nach dem Erkalten wird das Eisenoxyd gewogen.

Die vollständige Abscheidung und die Bestimmung des Eisenoxyds gelingt auf die beschriebene Weise sehr leicht und giebt scharfe Resultate. Würde man kalt fällen und ohne zu kochen filtriren, so erhielte man einen fast gallertartigen Niederschlag, der sich schwer von der Flüssigkeit trennt, sich kaum filtriren läßt und leicht trübe durch das Filter geht. Außer diesen Nachtheilen hat man dann noch den Uebelstand, daß das im Ueberschuß angewandte Ammoniak während der langsamen Filtration Kohlensäure aus der Luft anzieht, wodurch bei Gegenwart von alkalischen Erden diese gefällt und mit in den Eisenniederschlag gebracht werden. Um dieses zu vermeiden, muß die Filtration so sehr wie möglich beschleunigt und darf nicht eher unterbrochen werden, bis sie beendigt ist. Bei Gegenwart alkalischer Erden thut man wohl, den Niederschlag nach dem Auswaschen noch einmal zu lösen und wieder zu fällen; das Filtrat wird mit dem ersten vereinigt und enthält dann sicher die Gesammtmenge der alkalischen Erden, während man reines Eisenoxydhydrat auf dem Filter hat.

b) Als basisch essigsaures Eisenoxyd oder als ameisensaures Eisenoxyd. Die saure Lösung wird in der Kälte so lange mit Ammoniak vermischt, bis sie vollständig neutralisirt ist und eine tiefrothe Farbe angenommen hat. Alsdann fügt man essigsaures oder ameisensaures Natron hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Kochen unterhält man so lange, bis der Niederschlag nach der Entfernung der Flamme sich rasch absetzt und sich von der Flüssigkeit trennt. Alsdann filtrirt man siedend heiß, wäscht mit kochendem Wasser, trocknet und glüht den Niederschlag im Platintiegel. Nach dem Erkalten befeuchtet man mit Salpetersäure und bestimmt das zurückbleibende Eisenoxyd wie oben.

c) Als bernsteinsaures Eisenoxyd. Die Bestimmung ist im Wesentlichen dieselbe wie bei b), man hat dabei nur zu berücksichtigen, daß das bernsteinsaure Eisenoxyd in siedendem Wasser etwas löslich ist, während es in kaltem Wasser ganz unlöslich ist. Die neutralisirte Flüssigkeit wird kalt mit neutralem bernsteinsaurem Ammoniak vermischt, so lange erwärmt, bis der Niederschlag sich absetzt, und dann vollständig abgekühlt. Nach dem Erkalten filtrirt man und wäscht mit kaltem Wasser. Zuletzt fügt man Ammoniak zum Waschwasser, um den größten Theil der Bernsteinsäure zu entfernen, weil dieselbe beim Verbrennen reducirend wirken könnte. Der Niederschlag wird wie oben bei Luftzutritt geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet und nach nochmaligem Glühen gewogen.

2) Als Einfach-Schwefeleisen. Ist die in einer Kochflasche enthaltene Flüssigkeit nicht stark sauer, so fügt man einen großen Ueberschuß von Salmiak hinzu, neutralisirt vollständig mit Ammoniak und fällt das Eisen als Schwefeleisen durch Schwefelammonium. Die Flasche wird bis in den Hals mit kaltem Wasser gefüllt und mit einem Kork verschlossen so lange bei Seite gestellt, bis der schwarze Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat und die Flüssigkeit nicht mehr grünlich gefärbt erscheint. Die klare Flüssigkeit zieht man mit einem kleinen Heber vorsichtig von dem Niederschlage ab und sammelt sie in einem Gefäße, welches geräumig genug ist, um das sämmtliche Waschwasser aufzunehmen. Die Flasche füllt man von Neuem mit Wasser, fügt Salmiaklösung, wodurch die Abscheidung des Schwefeleisens sehr befördert wird, und ein paar Tropfen Schwefelammonium hinzu, läßt den Niederschlag wieder absetzen und zieht dann die Flüssigkeit mit einem Heber wieder ab. Sind die Waschwasser im Geringsten getrübt, so läßt man sie so lange stehen, bis der Niederschlag darin sich vollkommen abgesetzt hat, zieht die klare Flüssigkeit mit dem Heber nochmals ab und bringt dann zunächst diesen Niederschlag auf ein Filter, dann giebt man die Hauptmasse des Niederschlages aus der Flasche auf das Filter, spült die Flasche mit Salmiak- und Schwefelammonium haltigem Wasser vollständig aus und wäscht dann den Niederschlag mit Schwefelammonium haltigem Wasser. Das Auswaschen darf nicht unterbrochen werden, weil das feuchte Schwefeleisen sich ungemein leicht in Berührung mit der Luft oxydirt und als schwefelsaures Eisenoxydul dann ins Filtrat übergeht. Um jede Oxydation zu vermeiden, wäscht man bis zuletzt mit Schwefelammonium haltigem Wasser. Nach beendigtem Auswaschen bringt man den Trichter mit dem Niederschlage sofort in einen Trockenapparat und sorgt für rasche Verdunstung des anhängenden Wassers. Der Niederschlag wird dann so weit wie möglich vom Filter getrennt, das Filter vollständig verbrannt, die Asche wird mit der Hauptmasse des Schwe-

feleisens in einen kleinen Porzellantiegel gebracht, mit Schwefelblumen gemengt und dann so weit mit Schwefelblumen bedeckt, daß der Tiegel etwa zur Hälfte gefüllt wird. Den Tiegel bedeckt man mit einem in der Mitte durchbohrten Porzellandeckel, durch dessen Oeffnung ein gebogenes Platinrohr geht, welches bis nahe an die Füllung des Tiegels reicht. Durch dieses Rohr leitet man getrocknetes Wasserstoffgas ein, so lange bis der Apparat ganz damit erfüllt ist, erhitzt dann den Tiegel langsam, allmälig bis zum vollständigen Glühen fortschreitend, während welcher Zeit fortwährend Wasserstoffgas eingeleitet wird. Wenn der im Ueberschuß zugesetzte Schwefel vollständig verflüchtigt ist, läßt man den Tiegel im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Nach der Wägung leitet man von Neuem Wasserstoff ein, glüht nochmals ziemlich stark und läßt wieder ebenso erkalten. Das Gewicht muß dann constant geblieben sein.

Diese wiederholte Glühung im Wasserstoffstrome ist erforderlich, weil es mehrere Verbindungen von Schwefel mit Eisen giebt (S. 444), deren Schwefelgehalt höher als der des Einfach-Schwefeleisens ist; beim Glühen geben diese so viel Schwefel ab, daß zuletzt Einfach-Schwefeleisen zurückbleibt. Durch die Gewichtscontrole überzeugt man sich davon, daß man die richtige Verbindung hat.

Hat man die erforderlichen Apparate nicht zur Hand, um diese sonst überaus bequeme Methode ausführen zu können, so kann man das Schwefeleisen auch in Eisenoxyd verwandeln und als solches wägen. Nach beendigtem Auswaschen nimmt man das Filter mit dem feuchten Niederschlage aus dem Trichter, wirft es in ein Becherglas und übergießt es mit verdünnter Salzsäure, worin das Schwefeleisen sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zu Eisenchlorür löst. Man erwärmt so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, filtrirt von den Resten des zerstörten Filters in eine Kochflasche, wäscht vollständig aus und kocht die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali, bis alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt ist und die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Durch Zusatz von Ammoniak fällt man Eisenoxydhydrat, welches man, wie oben beschrieben ist, glüht und bestimmt.

B. Maßanalytische Bestimmungsmethoden. Zur Bestimmung des Eisens sind so viele verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden, daß die Auswahl derselben mitunter schwer fällt. Sie beruhen auf zwei verschiedenen Principien, bei dem einen wird das Eisen zunächst durch irgend ein Reductionsmittel in eine Lösung eines Oxydulsalzes übergeführt und dann durch ein Oxydationsmittel von bekanntem Wirkungswerthe wieder in Oxydsalz verwandelt. Die Menge des verbrauchten Oxydationsmittels giebt den Gehalt an. Bei den anderen Methoden wird das Eisen zunächst in Oxydsalz verwandelt und dann mit einem Reductionsmittel von bekanntem Wirkungswerth in Oxydulsalz übergeführt, wobei die Menge des verbrauchten Reductionsmittels den Gehalt nachweist.

Oxydationsmethoden. Zu den Oxydationsmethoden gehören die oben (S. 457) bereits erwähnten von Marguerite und von Penny, zu denen nur noch Weniges hinzuzufügen bleibt.

a) Bestimmung mit übermangansaurem Kali (Chamäleon). Die Chamäleonlösung zersetzt sich allmälig freiwillig, es ist deshalb zweckmäßiger, sie nicht auf einen bestimmten Titer zu verdünnen, sondern jedesmal vor der Anwendung den Titer festzustellen. Bei Anwendung des krystallisirten übermangansauren Kalis bleibt der Titer wohl einige Zeit constant, man hat sich aber unter allen Umständen je nach Verlauf von einigen Tagen von der Beschaffenheit der Lösung zu überzeugen. Man titrirt sie am besten auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, ein Salz, welches man leicht chemisch rein erhält, wenn man 1 At. Eisenvitriol und 1 At. schwefelsaures Ammoniak in wenig siedendem Wasser löst und krystallisiren läßt. Dieses Salz oxydirt sich, wenn es getrocknet ist, kaum in Berührung mit der Luft und kann Jahre lang unverändert, ohne zu verwittern, aufbewahrt werden. Es enthält genau $^1/_7$ seines Gewichts Eisen. Man löst 0,700 Grm. des Salzes, entsprechend genau 0,100 Grm. Eisen, in etwa 300 C.-C. Wasser, fügt ein paar Tropfen reine Schwefelsäure hinzu und läßt dann aus der Geißler'schen Bürette so viel Chamäleonlösung hinzufließen, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit gerade hellrosenroth färbt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung giebt an, wie viel C.-C. Chamäleon erforderlich sind, um 0,100 Grm. Eisen zu bestimmen. Es seien 33,6 C.-C. verbraucht, so entsprechen diese 0,100 Grm. Eisen, oder 1 C.-C. Chamäleon ist gleich 0,00298 Grm. Eisen.

Hat man das Eisen in schwefelsaurer Lösung zu bestimmen, so ist die Methode höchst exact und läßt nichts zu wünschen übrig. Bei den meisten Analysen wird man aber salzsaure Lösung haben, in dieser fallen die Resultate weniger scharf aus, weil das Chamäleon, wie Löwenthal und Lenssen*) nachgewiesen haben, auch auf die Salzsäure wirkt und Chlor frei macht. Letzteres läßt bei der großen Verdünnung der Flüssigkeit das noch vorhandene Eisenoxydul unverändert. Um den dadurch hervorgerufenen Fehler zu vermeiden, verfährt man folgendermaßen:

Die mit Zink reducirte Flüssigkeit wird mit ausgekochtem, wieder erkaltetem Wasser auf ein bestimmtes Volum, etwa 300 C.-C., verdünnt. Zu 200 C.-C. in einer weißen Porzellanschale befindlichem Wasser fügt man 50 C.-C. der Eisenlösung, titrirt mit Chamäleon roth, fügt wieder 50 C.-C. Eisenlösung zu und titrirt wieder. Die Resultate werden verschieden sein, sie werden aber nicht beachtet. Man fügt dann zum dritten Male 50 C.-C. Eisenlösung zu und titrirt. Die Resultate des dritten und vierten Versuchs werden übereinstimmend sein, sie geben die richtigen Zahlen. Die bei den übereinstimmenden Versuchen gebrauchten Cubikcentimeter der Chamäleonlösung werden, wenn man die Eisenlösung auf 300 C.-C. verdünnt hat, mit 6 multiplicirt, weil man nur 50 C.-C. oder den sechs-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1, 329.

ten Theil der Gesammtmenge der Substanz zur jedesmaligen Prüfung verwandt hat. Mit dieser Modification ist die Bestimmung des Eisens mit Chamäleon durchaus brauchbar gemacht. Wer einmal Eisen mit Chamäleon titrirt hat, wird so leicht keine andere Methode wählen, weil sie ungemein leicht ausführbar ist, und weil die in der Flüssigkeit eintretende Endreaction so scharf ist, daß man niemals unsicher sein kann.

b) Bestimmung mit chromsaurem Kali. Die oxydulhaltige Lösung wird so lange mit chromsaurem Kali versetzt, bis alles Eisenoxydul in Oxydsalz verwandelt ist. 1 At. saures chromsaures Kali giebt bei der Zersetzung mit 6 At. Eisenoxydul 3 At. Eisenoxyd und 1 At. Chromoxyd. Oder 1 At. saures chromsaures Kali 147,59 Th. (Atomgewicht des Chroms = 26,24, des Kaliums 39,11) entspricht 6 At. Eisen 168. Da eine vieratomige Lösung des sauren chromsauren Kalis in der Kälte Salz auskrystallisiren läßt und außerdem auch zu concentrirt sein würde, so macht man die Lösung zum Gebrauch zehntelatomig, oder man löst 14,759 Grm. vorher bei gelinder Wärme geschmolzenes saures chromsaures Kali in Wasser und verdünnt bis zu einem Liter. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung (A) entspricht dann 0,0168 Grm. Eisen. Für sehr genaue Bestimmungen ist dieser Titer noch zu stark, man macht dann eine zweite Lösung (B), indem man 100 C.=C. der ersteren auf 1000 C.=C. verdünnt. 1 C.=C. der zweiten Lösung entspricht dann 0,00168 Grm. Eisen.

Die Eisenlösung, in welcher durch Erwärmen mit metallischem Zink alles Eisen in Oxydul übergeführt ist, wird mit Wasser stark verdünnt, mit Salzsäure stark sauer gemacht und dann aus der Bürette mit der Lösung A versetzt, wobei durch starkes Umrühren für vollständige Mischung gesorgt wird. Die farblose Eisenlösung färbt sich durch das entstehende Chromchlorid bald grün. Man prüft nun, — indem man mit einem Glasstabe einen Tropfen der Lösung herausnimmt und auf einen weißen Teller setzt, worauf man ihm mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Ferridcyankalium beimischt, — ob noch Oxydul vorhanden ist. So lange noch letzteres der Fall ist, färbt sich der Tropfen tief dunkelblau, allmälig verschwindet die blaue Farbe und macht einer gelbbräunlichen Färbung Platz. Alsdann ist alles Oxydul in Oxyd verwandelt und die Operation zu Ende. Da die Endreaction nicht in der Flüssigkeit selbst auftritt, sondern durch eine besondere Probe bestimmt werden muß, so überschreitet man das Ende leicht und fügt zu viel chromsaures Kali hinzu, wodurch die Bestimmung verloren sein würde. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, zwei Prüfungen anzustellen, wobei man in der ersten nur annähernd den Werth feststellt und bei der zweiten dann absolute Genauigkeit erreicht. Man verfährt dann folgendermaßen. Die Lösung wird auf 200 C.=C. verdünnt. Davon nimmt man mit einer Pipette 100 C.=C., läßt sie in salzsäurehaltiges Wasser fließen und setzt von der Lösung A hinzu. Man prüft jedesmal, nachdem man 2 C.=C. zugefügt hat, mit Ferridcyankalium. Hat man nun zu B nach 24 C.=C. einen tief blauen Niederschlag, nach 26 C.=C. eine braune Farbe erhalten, so ist 24 C.=C. also zu wenig, 26 C.=C. zu viel. Man wiederholt nun mit dem Rest der Flüssigkeit die Operation, läßt gleich, ohne zu prüfen, 24 C.=C. der Lösung A hinzu und arbeitet dann mit der Lösung B, welche nur den zehnten Theil der Lösung A enthält. Hier prüft man jedesmal nach Zusatz eines halben Cubikcentimeters. Es seien von der Lösung B noch 9,5 C.=C. erforderlich gewesen, um die blaue Farbe des Niederschlages zum Verschwinden zu bringen, so hat man also 24 A + 9,5 B verbraucht, oder 24 . 0,0168 + 9,5 . 0,00168 = 0,4032 + 0,01596 = 0,41916 Grm. Eisen. Da man nur die Hälfte der Flüssigkeit zur Prüfung verwandt hat, so ist das Resultat mit 2 zu multipliciren, die Probe enthielt also 0,41916 . 2 = 0,83832 Grm. Eisen.

Handelt es sich bei der Analyse nur um die Bestimmung der Gesammtmenge des vorhandenen Eisens, so löst man die Substanz in Wasser oder Salzsäure, reducirt mit Zink und titrirt den Eisengehalt. Die maßanalytischen Methoden geben aber auch die Möglichkeit, die Menge des als Oxydul und die Menge des als Oxyd vorhandenen Eisens zu bestimmen. Man hat dann bei der Darstellung der Lösung nur Sorge zu tragen, daß der Sauerstoff der Luft vollständig abgehalten werde, weil sonst schon während des Lösens der Substanz eine partielle Verwandlung in Oxydsalz eintreten könnte, welches man am besten dadurch vermeidet, daß man während des Auflösens der Substanz Kohlensäure in die Kochflasche, worin man die Substanz mit Salzsäure vereint, einleitet und nach beendigter Lösung die Flüssigkeit unter stetem Zuleiten von Kohlensäure erkalten läßt. Fig. 547 zeigt einen zu diesem Zwecke sehr brauchbaren Apparat. *A* ist eine geräumige Flasche mit zwei Hälsen; auf ihrem Boden befindet sich eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll hohe Schicht von Holzkohlen oder Kohksstückchen von Haselnußgröße, der übrige Raum der Flasche wird ganz mit Marmorfragmenten gefüllt. Die am Boden mit einem Tubulus versehene Flasche *B* enthält Salzsäure, welche beim Oeffnen des auf dem Rohr *a* befindlichen Quetschhahns in die Flasche *A* fließt und bei der Berührung mit dem Marmor Kohlensäure entwickelt. Diese entweicht durch das Rohr *b*, wird in *C* in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gewaschen, in dem Rohre *c* durch Baumwolle filtrirt und geht dann durch *d* und *e* in die Kochflasche, worin die Lösung vorgenommen wird. Auf dem die beiden Theile des Rohres *b* verbindenden Gummischlauch sitzt ein Quetschhahn mit Stellschraube, welcher dazu bestimmt ist, den Gasstrom zu reguliren. Schließt man diesen Quetschhahn ganz, so hat die in *A* sich entwickelnde Kohlensäure keinen Ausweg mehr, sie drückt in Folge dessen die Salzsäure durch das Rohr *a*, welches ganz bis auf den Boden von *A* reicht, in die Flasche *B* zurück. Sobald dieses geschehen ist, ist die Kohlensäureentwicklung zu Ende und der Apparat kann, nach dem Verschließen des Quetschhahns auf *a*, bis zur nächsten Operation stehen bleiben. Oeffnet man den Quetschhahn *b* wenig, so daß die Blasen nur langsam durch *C* entweichen können, so wird nicht mehr Salzsäure in *A* eintreten,

als gerade erforderlich ist, um die gewünschte Menge der Kohlensäure zu liefern. Durch weiteres Oeffnen kann man dem Gasstrome jede beliebige Stärke geben. Bei diesem Apparat findet nie eine Materialverschwendung Statt, und was noch angenehmer als dieses ist, der Apparat ist stets zur Benutzung fertig. Die Füllung der Flasche *A* kann aus 10 bis 15 Pfund Marmor bestehen, welcher also sehr lange ausreicht; die Salzsäure der Flasche *B* braucht nur von Zeit zu Zeit erneuert zu werden.

Soll eine oxydulhaltige Substanz in Salzsäure gelöst werden, so bringt man sie in die Kochflasche *D*, übergießt sie darin mit Salzsäure, verbindet die Flasche durch das Rohr *e* und einen Kautschukschlauch mit *d*, leitet Kohlensäure ein und erhitzt dann gelinde durch die Gasflamme *g*. Das Kohlensäuregas und die Wasserdämpfe entweichen durch *f*. Nach beendigter Lösung entfernt man die Gasflamme, verstärkt den Kohlensäurestrom und taucht die Flasche *D* in ein Gefäß mit kaltem Wasser, um sie rasch abzukühlen. Nach dem Erkalten titrirt man und findet so die Menge des als Oxydul vorhandenen Eisens. Eine zweite Probe reducirt man mit Zink, titrirt dann und findet dadurch die Gesammtmenge des Eisens. Zieht man hiervon die in der ersten Bestimmung gefundene Menge, als Oxydul vorhandenen Eisens ab, so hat man den Rest auf Oxyd zu berechnen.

Die Reduction mit Zink kann entweder in der Mohr'schen Kochflasche (Fig. 548) oder in dem Apparate unter Zuleitung von Kohlensäure geschehen, wie von Fresenius empfohlen wird.

Man bringt die Lösung, oder besser gleich die Substanz mit verdünnter Salzsäure und einem Stückchen eisenfreien Zinks in die Flasche *B* und erwärmt. Das

Fig. 547.

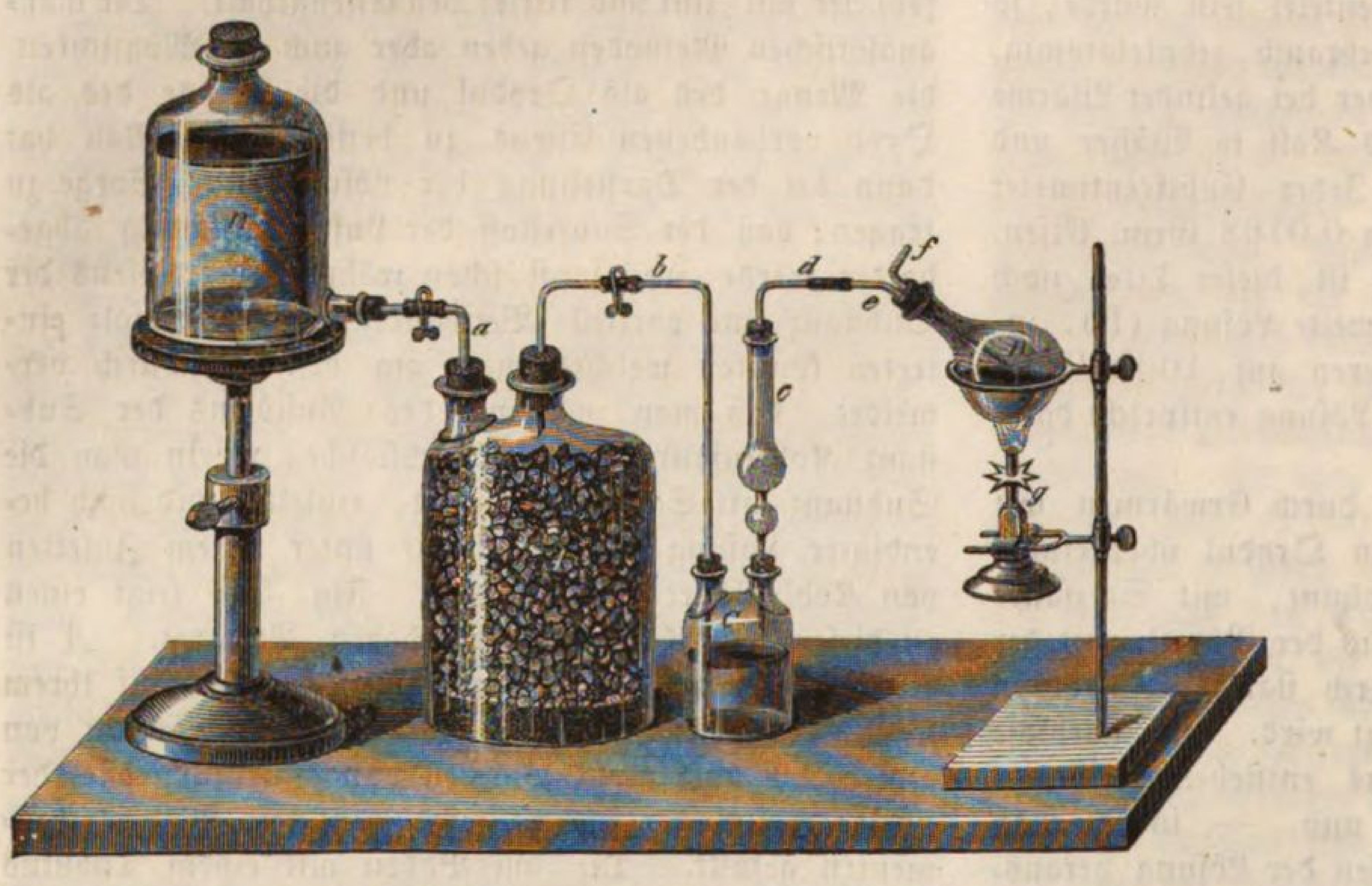


Fig. 548.



Zink löst sich unter Wasserstoffentwicklung und reducirt dabei das Eisenoxyd zu Oxydul. So lange noch viel Eisenoxyd vorhanden ist, ist die Zuleitung der Kohlensäure zwecklos, man beginnt damit erst, nachdem die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Dann erhitzt man die Flüssigkeit zum lebhaften Kochen, bis sie fast wasserhell oder ganz schwach grünlich geworden und der Ueberschuß von Zink gelöst ist. Sollte alles Zink gelöst sein, ehe die Reduction beendet ist, so läßt man die Flüssigkeit etwas abkühlen und bringt ein frisches Stückchen Zink in die Flasche. Die vollständige Lösung des Zinks hat man früher nicht abgewartet, sondern die Flüssigkeit von dem Ueberschuß abgegossen; in neuerer Zeit ist jedoch von A. Mitscherlich*) die Behauptung aufgestellt, daß dadurch wesentliche Fehler begangen werden könnten, weil das Zink die Eigenschaft haben soll, in saurer Lösung Eisen metallisch auf sich niederzuschlagen.

Kann man sich kein eisenfreies Zink verschaffen, so bestimmt man den Eisengehalt seines Zinks, wendet davon gewogene Mengen an und bringt dann die Menge des durch das Zink in die Analyse geführten Eisens in Abzug. Um diese steten Wägungen zu ersparen, kann man sich einen größeren Vorrath von Zink in einer Höllensteinform in dünne Stangen gießen und diese in Stücke von 1 Centimeter Länge zerschneiden. Diese werden sehr annähernd gleiche Gewichte haben. Bestimmt man nun in 10 solchen Stückchen den Eisengehalt, dividirt das Resultat durch 10, so hat man die für jedes Zinkstückchen anzubringende Correctur. Da der Eisengehalt des Zinks immer ein sehr niedriger ist, so kann die geringe Ungleichheit des Gewichts der gleich starken und gleich langen Zinkstückchen von gar keinem Einfluß auf die Richtigkeit des Resultats sein.

Reductionsmethoden. Es sind besonders zwei Methoden anwendbar, die von Mohr durch Reduction mit Jodkalium und die von Fresenius neuerdings wieder empfohlene durch Reduction mit Zinnchlorür.

a) Reduction mit Jodkalium. Bei dieser

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2, 72.

Bestimmung kommen folgende Zersetzungen in Betracht:

$$\text{I.}\quad \underbrace{Fe_2Cl_3}_{\text{Eisenchlorid.}} + \underbrace{HJ}_{\text{Jodwasserstoff.}} = \underbrace{2FeCl}_{\text{Eisenchlorür.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$

$$\text{II.}\ \underbrace{J}_{\text{Jod.}} + 2\underbrace{(NaO\,.\,S_2O_2)}_{\text{Unterschwefligs. Natron.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser}} = \underbrace{HJ}_{\text{Jodwasserstoff.}} + 2\underbrace{(NaO\,.\,S_4O_5)}_{\text{Tetrations. Natron.}}$$

$$\text{III.}\ \underbrace{KO\,.\,2CrO_3}_{\text{Saures chroms. Kali.}} + \underbrace{3HJ}_{\text{Jodwasserstoff.}} + \underbrace{4HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{Cr_2Cl_3}_{\text{Chromchlorid.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{3J.}_{\text{Jod.}}$$

1 At. Eisenchlorid, enthaltend 2 At. Eisen, wird durch Jodwasserstoff in 2 At. Eisenchlorür und 1 At. Jod zersetzt (I.). Daher 2 At. Eisen 56 gleich 1 At. Jod 127.

1 At. Jod zersetzt 2 At. unterschwefligsaures Natron zu 1 At. Jodwasserstoff und 2 At. tetrationsaurem Natron (II.). Daher 1 At. Jod 127 gleich 2 At. krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron 248. Folglich 1 At. Eisen 28 gleich 1 At. unterschwefligsaurem Natron 124.

1 At. saures chromsaures Kali zersetzt sich mit 3 At. Jodwasserstoff zu 3 At. Jod und 1 At. Chromchlorid (III.). Daher 1 At. saures chromsaures Kali 147,59 gleich 3 At. Jod 381. Da aber 1 At. Jod gleich 2 At. Eisen und 1 At. Jod gleich 2 At. unterschwefligsaurem Natron ist, so ist 1 At. saures chromsaures Kali gleich 6 At. Eisen und gleich 6 At. unterschwefligsaurem Natron.

Das durch Eisenchlorid ausgeschiedene Jod wird mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt, und das unterschwefligsaure Natron wird auf chromsaures Kali titrirt. Die oben (S. 461) angeführte Lösung von chromsaurem Kali, enthaltend 14,759 Grm. im Liter, bildet die Grundlage der Methoden. Stellt man sich nun eine Lösung dar, welche ein Zehntel Atom oder 12,4 Grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron im Liter enthält, so werden 6 Th. dieser Lösung mit 1 Th. der Lösung des sauren chromsauren Kalis äquivalent sein, und also auch einem Zehntel Atom Eisen entsprechen. Jeder Cubikcentimeter einer solchen Lösung von unterschwefligsaurem Natron entspricht daher dem sechsten Theil Eisen wie die Chromlösung oder 0,0028 Grm.

Zur Ausführung der Bestimmung gebraucht man:

Lösung von 14,759 Grm. chromsaurem Kali im Liter.

Lösung von 12,4 Grm. unterschwefligsaurem Natron im Liter.

Reines Jodkalium, es darf kein jodsaures Kali enthalten, eine Lösung desselben mit Salzsäure versetzt darf also Stärkekleister nicht blau färben.

Stärkelösung. Es kann hierzu entweder ein dünner Stärkekleister dienen, oder die von Mohr empfohlene Chlorzink-Stärke. Man befeuchtet die Stärke in einer Reibschale mit einigen Tropfen Wasser und fügt unter beständigem Reiben so viel concentrirte Chlorzinklösung hinzu, bis ein dicker Kleister entstanden ist. Diesen verdünnt man beliebig mit Wasser und bewahrt ihn in kleinen Flaschen zum Gebrauche auf.

Da das unterschwefligsaure Natron gewöhnlich Spuren von schwefelsaurem Natron und Mutterlauge in seinen Poren eingeschlossen enthält, auch nicht ohne Zersetzung getrocknet werden kann, so hat man zunächst den Gehalt der Lösung genau zu bestimmen. Man läßt in eine mit einem Glasstöpsel luftdicht verschließbare Flasche 10 C.-C. der Chromlösung fließen, giebt concentrirte Salzsäure und Krystalle von Jodkalium hinzu. Das Jodkalium wird durch die Salzsäure in Jodwasserstoff zersetzt und diese durch die Chromsäure in Jod verwandelt. Man verschließt die Flasche sofort mit dem Stöpsel und stellt sie eine halbe Stunde lang an einen warmen Ort, so daß ihr Inhalt eine Temperatur von 60 bis 70° erreicht. Nach einer halben Stunde ist die Reaction beendet. Man läßt abkühlen, verdünnt etwas mit Wasser und fügt Stärkelösung zu. Das freie Jod färbt die Stärke augenblicklich tief dunkelblau. Nachdem man mit aufgesetztem Stopfen kräftig umgeschüttelt hat, um die in der Luft der Flasche vertheilten Joddämpfe möglichst zu lösen, läßt man aus der Bürette unterschwefligsaures Natron zufließen, bis die blaue Farbe der Jodstärke gerade verschwunden ist.

Wäre das unterschwefligsaure Natron chemisch rein, so würden gerade 60 C.-C. der Lösung erforderlich gewesen sein. Haben diese nicht ausgereicht, so muß man den richtigen Inhalt berechnen. Die angewandten 10 C.-C. Chromlösung entsprechen 0,168 Grm. Eisen. Wären 60 C.-C. unterschwefligsaures Natron gebraucht, so wäre der Titer richtig, denn $\frac{0,168}{60} = 0,0028$. Sind nun z. B. 62,5 C.-C. verbraucht, so wäre der Eisentiter des unterschwefligsauren Natrons $= \frac{0,168}{62,5} = 0,00269$, oder die Zahl der bei der Eisenbestimmung gebrauchten Cubikcentimeter des unterschwefligsauren Natrons wäre mit 0,00269 zu multipliciren, um den Eisengehalt in Grammen auszudrücken.

Hat man nur Eisenoxyd in Lösung, so kann die Bestimmung direct ausgeführt werden. Hat man neben dem Oxyd auch Oxydul und will man die Gesammtmenge des Eisens bestimmen, so muß man zunächst das Oxydul in Oxyd verwandeln. Die salzsaure Lösung wird in einer schiefliegenden Kochflasche so weit erwärmt, daß sie nahezu kocht, dann wirft man einige Krystalle von chlorsaurem Kali hinein und digerirt so lange, bis kein Chlorgeruch mehr bemerkbar ist. Einen Tropfen der Lösung prüft man mit Ferridcyankalium, entsteht nicht mehr ein blauer Niederschlag, sondern eine gelbbraune Färbung, so ist die Umwandlung vollständig erfolgt und man kann weiter arbeiten. Sollte noch Chlorür vorhanden sein, so giebt man von Neuem chlorsaures Kali zu und erwärmt wieder, bis der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist.

Die oxydulfreie Lösung gießt man in eine Stöpselflasche, spült das Lösungsgefäß mit wenig Wasser rein und giebt eine genügende Menge Jodkalium hinzu. Das Gefäß wird dann wie oben beschrieben ist erwärmt. Nach einer halbstündigen Digestion bei 60 bis 70° läßt man erkalten und titrirt nach Zusatz von Stärke mit unterschwefligsaurem Natron bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

Es seien 45,8 C.-C. unterschwefligsaures Natron von obigem Titer erforderlich gewesen, so enthält die Probe 45,8 . 0,00269 = 0,123 Grm. Eisen.

Die Behandlung mit chlorsaurem Kali nimmt man zweckmäßig im Wasserbade vor, weil bei wallendem Sieden leicht Spuren von Eisenchlorid mit weggerissen, vielleicht verflüchtigt werden. Will man rascher zum Ziel kommen, so kocht man, setzt aber nach Mohr's Vorschlage einen unten zugeschmolzenen, mit kaltem Wasser gefüllten Trichter auf die Flasche. Die Dämpfe condensiren sich in dem Halse und an dem Trichter, fallen als Tropfen in die Flüssigkeit zurück und nehmen so das Eisenchlorid mit zurück.

Bei der Zersetzung des Eisenchlorids durch das Jod muß man für absolut hermetischen Verschluß der Flasche sorgen, weil sich durch die geringste Oeffnung Joddämpfe verflüchtigen würden. Zu diesem Verschluß muß der Stöpsel nicht allein mit größter Sorgfalt eingeschliffen, sondern durch eine Ligatur oder durch den sehr zweckmäßigen von Mohr (Titrirbuch II. Aufl. 239) beschriebenen Apparat gehalten werden, weil er sonst beim Erwärmen durch die Expansion der in der Flasche eingeschlossenen Luft gehoben werden könnte. Eine unfehlbare Folge davon würde das Entweichen von Joddämpfen und damit der Verlust der Analyse sein.

b) Reduction durch Zinnchlorür. Bei dieser Methode treten folgende Zersetzungen ein:

I. $\underbrace{Fe_2Cl_3}_{\text{Eisenchlorid.}} + \underbrace{SnCl}_{\text{Zinnchlorür.}} = \underbrace{2FeCl}_{\text{Eisenchlorür.}} + \underbrace{SnCl_2}_{\text{Zinnchlorid.}}$

II. $\underbrace{SnCl}_{\text{Zinnchlorür.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}} = \underbrace{SnCl_2}_{\text{Zinnchlorid.}} + \underbrace{HJ}_{\text{Jodwasserstoff.}}$

1 At. Eisenchlorid wird durch 1 At. Zinnchlorür in 2 At. Eisenchlorür und 1 At. Zinnchlorid verwandelt (I.). 1 At. Zinn 59 entspricht daher 2 At. Eisen 56.

Zinnchlorür wird durch Jod und Chlorwasserstoffsäure in Zinnchlorid und Jodwasserstoff verwandelt (II.). Letztere Reaction verläuft aber nicht ganz regelmäßig, sondern ist durch die Menge der vorhandenen Flüssigkeit, die Größe des Salzsäureüberschusses, sowie die Temperatur bedingt.

Man läßt zu der siedend heißen Eisenchloridlösung so lange Zinnchlorür fließen, bis die gelbliche Farbe des Eisenchlorids verschwunden ist. Nach dem Erkalten giebt man Stärkelösung zu und läßt so lange Jodlösung, deren Proportionalität zur Zinnchlorürlösung man kennt, hinzufließen, bis die blaue Farbe der Jodstärke eintritt. Da man an dem Verschwinden der gelben Farbe des Eisenchlorids ein sicheres Merkmal für die Beendigung der Reaction hat, so ist nur eine sehr geringe Menge Zinnchlorür im Ueberschuß vorhanden und diese läßt sich, trotz der Unregelmäßigkeit der Zersetzung mit genügender Schärfe durch Jod bestimmen.

Zur Ausführung gebraucht man:

Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, 70 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, werden in der Literflasche in heißem Wasser gelöst, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhitzt, bis alles Oxydul in Oxydsalz verwandelt ist und bis die Oxydlösung nicht mehr nach Chlor riecht. Nach dem Erkalten verdünnt man die Lösung genau auf 1000 C.-C. Sie enthält in 1 C.-C. 0,010 Grm. Eisen.

Zinnchlorürlösung. 9 bis 10 Grm. reines Zinn wird in einer Literflasche in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten mit vorher ausgekochtem wieder erkaltetem Wasser bis zu 1000 C.-C. verdünnt.

Jodlösung. 5 Grm. Jod, nur annähernd genau gewogen, werden unter Zusatz von Jodkalium in 1000 C.-C. Wasser gelöst.

Man hat zunächst den Wirkungswerth der Jodlösung gegen das Zinnchlorür festzustellen. 2 C.-C. Zinnchlorür werden in einem kleinen Glase mit Stärkelösung vermischt und so viel Jodlösung zugetropft, bis gerade die blaue Farbe der Jodstärke eintritt und beim Umschütteln nicht wieder verschwindet. Sind dazu z. B. 3,5 Jodlösung gebraucht, so ist 1 C.-C. Jod gleich $\frac{2}{3,5} = 0,57$ C.-C. Zinnlösung.

Da das Zinnchlorür keinen festen Titer hat, so bestimmt man diesen nach der Eisenlösung. 20 C.-C. der titrirten Eisenlösung, entsprechend 0,200 Grm. Eisen, werden nach Zusatz von etwas Salzsäure zum Sieden erhitzt und nach und nach mit so viel Zinnchlorür versetzt, bis die gelbe Farbe gerade verschwunden ist. Nach dem Erkalten fügt man Stärkelösung und darauf Tropfen von Jodlösung zu, bis die Jodstärkereaction eintritt. Es seien 19,3 C.-C. Zinnchlorür und 1,5 C.-C. Jodlösung von obigem Titer gebraucht. 1,5 C.-C. Jodlösung entsprechen 1,5 . 0,57 = 0,855 also 0,9 C.-C. Zinnchlorür. Diese 0,9 C.-C. sind mehr zugesetzt, als zur Reduction erforderlich war, sie sind daher von den verbrauchten abzuziehen. Also 19,3 — 0,9 = 18,4 C.-C. Zinnchlorür entsprechen 20 C.-C. Eisenchloridlösung oder 0,200 Eisen. Mithin ist der Eisentiter des Zinnchlorürs $\frac{0,200}{18,4}$ oder 1 C.-C. = 0,0109 Grm. Eisen.

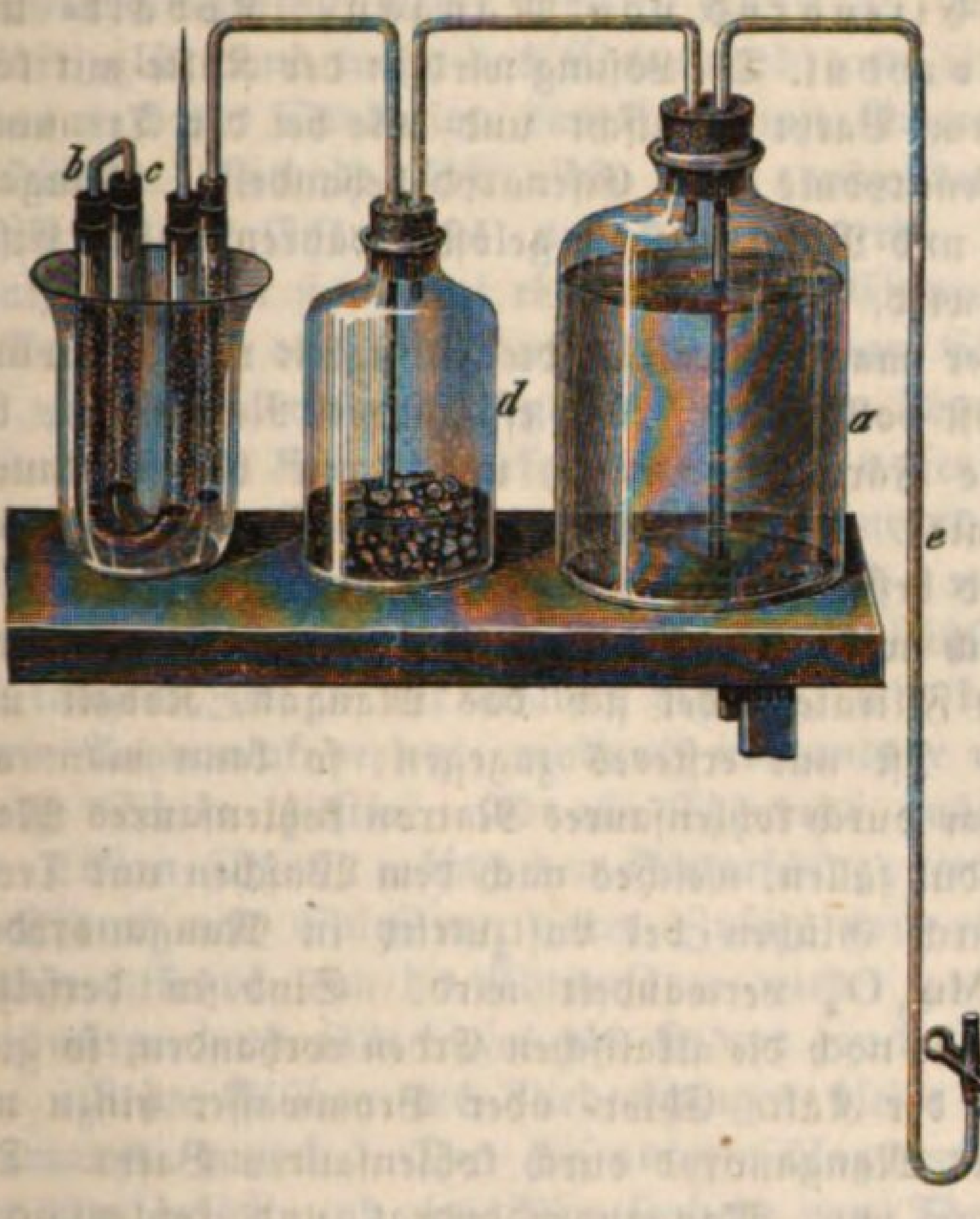
Die von Oxydul völlig freie Lösung, in welcher der Eisengehalt bestimmt werden soll, wird nun auf dieselbe Weise wie die titrirte Eisenlösung mit der Zinnchlorürlösung gemessen und der Ueberschuß derselben mit Jod bestimmt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Zinnchlorür, nach Abzug der Jodcorrection wird dann mit dem Eisentiter der Zinnchlorürlösung multiplicirt, um den Eisengehalt der Lösung in Grammen zu finden.

Die Zinnchlorürlösung hat den Uebelstand, daß sie sich an der Luft sehr leicht zersetzt, indem durch den Sauerstoff Zinnoxyd resp. Zinnchlorid gebildet wird. Dieses läßt sich nach Fresenius*) vermeiden, wenn man die mit der Lösung in Berührung kommende Luft von Sauerstoff befreit. Man bewahrt sie dazu in dem Fig. 549 dargestellten Apparate auf. *a* ist die Vorrathsflasche, luftdicht mit einem zweimal durchbohrten Kautschukpfropf verschlossen. Die Luft kann

*) Quantitative Analyse, V. Aufl. 789.

nur durch die Röhre bc und die Flasche d zutreten. Diese sind mit groben Bimsteinstücken gefüllt, welche man mit einer Mischung einer concentrirten Kalilösung

Fig. 549.



und Pyrogallussäure übergossen hat. Das pyrogallussaure Kali absorbirt sehr begierig Sauerstoff und befreit die Luft vollständig davon, so daß nur reines Stickgas in die Flasche a eintreten kann. Die Flüssigkeit zieht man mit dem unten gebogenen Heber e aus der Flasche, indem man die Ausflußspitze der Bürette in das Kautschukrohr f schiebt, dann den auf f befindlichen Quetschhahn und den Quetschhahn der Bürette öffnet und so die Flüssigkeit von unten in diese eintreten läßt. Sobald die Flüssigkeit etwas über den Nullpunkt der Bürette gestiegen ist, schließt man beide Quetschhähne und zieht die Spitze der gefüllten Bürette aus dem Rohr f. Bei dieser Aufbewahrungsart soll sich die Zinnchlorürlösung lange unverändert halten, man thut aber doch wohl, ihren Titer von Zeit zu Zeit mit einer Eisenlösung von bekanntem Gehalt zu vergleichen.

Vergleicht man die Reductionsanalysen mit den Oxydationsanalysen, so findet man, daß die ersteren allerdings den Vorzug vor den letzteren haben, daß man niemals im Zweifel darüber sein kann, ob man alles Eisen in der für die Bestimmung geeignetsten Form hat, indem die Prüfung mit Ferridcyankalium augenblicklich sichersten Aufschluß über die Abwesenheit des Oxyduls giebt. Ein so bestimmtes Erkennungsmittel für Spuren von Oxyd hat man nicht, da das bislang als höchst empfindlich gerühmte Reagens, das Schwefelkalium, selbst in reinen Oxydulsalzen, sobald dieselben freie Säure enthalten, die rothe Reaction des Eisenoxyds giebt. Die Reductionsmethode a) hat dagegen den Nachtheil, daß sie weit schwieriger ausführbar ist und weit längere Zeit erfordert, während b) durch die Unsicherheit der Wirkung des Jods auf das Zinnchlorür gewiß keine größere Genauigkeit beanspruchen kann als die Oxydationsmethoden, die bei einiger Uebung und Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmaßregel durchaus genügende Resultate geben.

Trennung des Eisens von anderen Körpern.

1) Von den Alkalien und alkalischen Erden. Die Lösung wird bei Gegenwart von Oxydulsalzen durch Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und siedend heiß mit Ammoniak gefällt. Nachdem durch anhaltendes Kochen der Ueberschuß des Ammoniaks entfernt ist, wird filtrirt. Das Eisenoxyd enthält leicht Spuren von Magnesia und, wenn nicht rasch genug filtrirt war, auch wohl Kalk; man löst deshalb zweckmäßig den Niederschlag nochmals in Salzsäure und fällt von Neuem. Der Niederschlag wird als Eisenoxyd gewogen. Im Filtrate bestimmt man die Erden und Alkalien, wie Bd. I. S. 501 und 720 angegeben ist. Oder man kann das Eisen durch Kochen mit essigsaurem Natron als basisch essigsaures Eisenoxyd abscheiden und durch Glühen in Eisenoxyd verwandeln.

2) Von der Thonerde. Die Trennung ist Bd. I. S. 500 beschrieben. Am zweckmäßigsten fällt man in der einen Hälfte der Flüssigkeit Eisenoxyd und Thonerde gemeinschaftlich durch Ammoniak, in der anderen Hälfte titrirt man das Eisen. Das Gewicht des so gefundenen Eisenoxyds von dem Gewicht des ersten Niederschlages abgezogen, giebt als Differenz die Menge der Thonerde.

Eine andere Methode der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde siehe unter 7 bei der Trennung des Eisenoxyds vom Chromoxyd.

3) Eisenoxyd von Eisenoxydul. Die Lösung muß, um eine Oxydation des Oxyduls zu verhüten, in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen werden. Die Flüssigkeit theilt man entweder in zwei Hälften und titrirt nach einer der angegebenen Methoden in der einen Hälfte entweder das Eisenoxydul oder das Eisenoxyd, in der anderen Hälfte die Gesammtmenge des Eisens. Oder will man beide gewichtsanalytisch bestimmen, so verdünnt man die Flüssigkeit mit ausgekochtem, wieder erkaltetem Wasser, fügt kohlensauren Baryt hinzu und füllt die Flasche bis zum Halse mit luftfreiem kaltem Wasser. Durch den kohlensauren Baryt wird alles Eisenoxyd gefällt, das Eisenoxydul bleibt gelöst. Die Flasche verschließt man sofort mit einem doppeltdurchbohrten Kautschukpfropfen, durch dessen eine Oeffnung der längere Schenkel eines Glashebers, durch die andere Oeffnung eine kurze rechtwinklig gebogene, mit einem Kautschukrohr und Quetschhahn verschlossene Glasröhre gesteckt ist. Nachdem der aus Eisenoxyd und überschüssigem kohlensaurem Baryt bestehende Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, schiebt man den längeren Schenkel des Hebers so weit nieder, daß die Mündung desselben dicht über dem Niederschlage steht, und verbindet dann das andere Glasrohr mit dem Kohlensäureapparat. Die unter gewissem Druck niederströmende Kohlensäure treibt die klare Flüssigkeit durch den verkehrt stehenden Heber in ein darunter gestelltes Glas. Sobald alle Flüssigkeit abgelaufen ist, entfernt man den Kohlensäureapparat, taucht die Mündung des Hebers in ein mit kaltem luftfreiem Wasser gefülltes Gefäß und saugt an dem Glasrohre, bis der Heber sich

gefüllt hat. So läßt man die Flasche bis an den Hals sich wieder mit Wasser füllen, läßt den Niederschlag sich absetzen und wäscht auf dieselbe Weise durch Decantation, bis alles Lösliche entfernt ist. Das Gemenge von Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Baryt sammelt man auf einem Filter, wäscht noch einmal aus, wirft das Filter in eine Kochflasche, löst in Salzsäure, erhitzt die Flüssigkeit, ohne das zerstörte Filter zu beseitigen, bis zum Sieden und giebt verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis aller Baryt ausgefällt ist. Nun filtrirt man vom schwefelsauren Baryt, wäscht diesen vollständig aus und bestimmt im Filtrate das Eisenoxyd durch Fällung mit Ammoniak.

Die von dem Eisenoxyd und kohlensauren Baryt decantirte, sehr verdünnte Flüssigkeit, welche neben gelöstem Baryt alles Eisenoxydul enthält, wird durch Verdampfen auf ein geringeres Volum gebracht, unter Zusatz von Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt, siedend heiß mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, um den Baryt abzuscheiden, und filtrirt. Der schwefelsaure Baryt wird vollständig ausgewaschen und im Filtrat das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Dieses Eisenoxyd wird auf Oxydul berechnet.

4) Eisen von Silber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Quecksilber, Arsen, Antimon, Zinn, Gold und Platin. Die verdünnte saure Lösung wird auf einer Temperatur von 70 bis 80^{0} erhalten und anhaltend, wenigstens mehrere Stunden lang, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Alle genannten Metalle werden als Schwefelmetalle gefällt. Sie werden abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und bestimmt, wie Bd. I. S. 1013 beschrieben ist. Das Filtrat, welches alles Eisen als Oxydul enthält, wird gekocht, bis es nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt. Etwa abgeschiedener Schwefel wird abfiltrirt und im Filtrat das Eisen durch Ammoniak gefällt.

5) Eisen von Zink. Die Lösung wird in der Kälte mit so viel kohlensaurem Natron versetzt, bis der größte Theil des Eisen- und Zinkoxyds gefällt ist, und dann mit Essigsäure vermischt, bis Alles gelöst und ziemlich viel freie Essigsäure zugegen ist. In die essigsaure Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch weißes Schwefelzink, welches in Essigsäure unlöslich ist, gefällt wird. Bei nicht genügendem Ueberschuß von Essigsäure erscheint der Niederschlag grau gefärbt, durch mitgefälltes Schwefeleisen. Man erwärmt dann die Flüssigkeit nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und beständigem Einleiten von Schwefelwasserstoff, wobei sich das Schwefeleisen wieder löst. Die ganz mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit wird vom Schwefelzink abfiltrirt. Dieses wird mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig gewaschen und dann mit dem Filter in concentrirte Salzsäure geworfen, worin das Schwefelzink sich löst. Die von den Resten des Filters abfiltrirte Flüssigkeit wird siedend heiß mit kohlensaurem Natron versetzt, wodurch kohlensaures Zinkoxyd gefällt wird, welches nach dem Waschen durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt und so gewogen wird. Ebenso zweckmäßig kann man aber auch das Schwefelzink durch Glühen mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wie oben (S. 459) für das Schwefeleisen beschrieben ist, bestimmen und wägen.

Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit wird wie bei 4) behandelt und das Eisenoxyd auf dieselbe Weise bestimmt.

6) Eisenoxyd von Mangan-, Kobalt- und Nickeloxydul. Die Lösung wird in der Kälte mit kohlensaurem Baryt vermischt und wie bei der Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd behandelt. Mangan, Kobalt und Nickel bleiben gelöst, während alles Eisen gefällt wird.

Oder man neutralisirt die Flüssigkeit mit Ammoniak möglichst vollständig, setzt essigsaures Natron zu, bis tiefrothe Färbung eintritt, und dann bernsteinsaures Ammoniak. Das Eisenoxyd wird vollständig abgeschieden und bestimmt wie S. 457 beschrieben ist.

Nach welcher von diesen Methoden man verfahren ist, im Filtrate findet sich das Mangan, Kobalt und Nickel. Ist nur ersteres zugegen, so kann man unmittelbar durch kohlensaures Natron kohlensaures Manganoxydul fällen, welches nach dem Waschen und Trocknen durch Glühen bei Luftzutritt in Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 verwandelt wird. Sind in derselben Flüssigkeit noch die alkalischen Erden vorhanden, so giebt man in der Kälte Chlor- oder Bromwasser hinzu und fällt das Manganoxyd durch kohlensauren Baryt. Das Gemenge von Manganoxydhydrat und kohlensaurem Baryt wird abfiltrirt, gewaschen, in Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt und im Filtrat das Mangan durch kohlensaures Natron gefällt.

Ist in der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit neben Mangan noch Kobalt und Nickel vorhanden, so fällt man alle drei als Schwefelmetalle durch Schwefelammonium, nachdem man die Flüssigkeit mit Ammoniak vollständig neutralisirt hat. Die Schwefelmetalle werden mit Schwefelammonium haltigem Wasser gewaschen, getrocknet, möglichst vom Filter getrennt, dann mit der Asche des Filters in ein Porzellanschiffchen gebracht und in einer Glasröhre im Schwefelwasserstoffstrome stark geglüht. Nachdem sie im Schwefelwasserstoffstrome erkaltet sind, werden sie mehrere Stunden in kalter verdünnter Salzsäure digerirt, worin das Schwefelmangan sich löst, während Schwefelnickel und Schwefelkobalt ungelöst bleibt. Die Trennung der beiden letzteren wird beim Kobalt beschrieben werden. Das Mangan wird aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit kohlensaurem Natron als kohlensaures Manganoxydul abgeschieden.

7) Eisenoxyd von Chromoxyd. Beide werden zusammen durch Ammoniak gefällt, gewaschen, geglüht und gewogen. Ein Theil davon wird im Achatmörser möglichst fein gerieben, in einem Porzellanschiffchen schwach erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Das Schiffchen bringt man in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, leitet Wasserstoff darüber und erhitzt, sobald der Apparat ganz mit Wasserstoff gefüllt ist, zum Glühen. Das Eisenoxyd wird durch den Wasserstoff zu metallischem Eisen reducirt, das Chromoxyd bleibt unverändert. Nach beendigter Reduction läßt man im Wasserstoffstrome erkalten und bestimmt das Gewicht. Aus der Gewichtsdifferenz könnte man schon das Eisen

berechnen, indem 3 At. Sauerstoff 24 Th. (Gewichtsdifferenz) 2 At. Eisen 56 entsprechen. Besser ist es aber, beide Bestandtheile direct zu bestimmen. Das Porzellanschiffchen wird in kalte verdünnte Salzsäure gebracht, worin das Eisen sich rasch löst, während alles Chromoxyd ungelöst bleibt. Man filtrirt ab, wäscht, trocknet, glüht und wägt das Chromoxyd und fällt im Filtrat nach der Oxydation das Eisen mit Ammoniak.

Dieselbe Methode läßt sich auch anwenden zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde. Die Thonerde verhält sich dabei ebenso wie das Chromoxyd.

Nach einer anderen Methode trennt man Chromoxyd von Eisenoxyd und zu gleicher Zeit von Thonerde, indem man mit Kali in starkem Ueberschuß versetzt und anhaltend Chlorgas einleitet. Das Chromoxyd verwandelt sich dadurch in chromsaures Alkali, welches mit rein gelber Farbe gelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird längere Zeit in der Wärme digerirt, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch vorhandene unterchlorige Säure zerstört und alle Thonerde ausgefällt wird. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag, erwärmt das Filtrat mit Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol, um die Chromsäure wieder zu Oxyd zu reduciren, und fällt dieses als Hydrat durch Ammoniak. Beim Glühen des Niederschlages bleibt reines Chromoxyd zurück. Der Eisenniederschlag wird in Salzsäure gelöst und bei Abwesenheit von Thonerde durch Ammoniak gefällt, bei Anwesenheit der Thonerde wird die Trennung beider nach oben angeführten Methoden vorgenommen.

8) Eisenoxyd von Phosphorsäure. Die Trennung des Eisenoxyds von der Phosphorsäure ist bereits Bd. I. S. 500 beschrieben worden. Die zweckmäßigste Methode der Bestimmung ist immer die mit molybdänsaurem Ammoniak. Hat man Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde, wie es bei vielen Analysen vorkommt, so verdünnt man die Lösung auf 300 C.-C. Zu 100 C.-C. fügt man Ammoniak, fällt dadurch alle drei Körper gemeinschaftlich und bestimmt das Gesammtgewicht. In 100 C.-C. titrirt man das Eisen. Die letzten 100 C.-C. werden mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt, der gelbe Niederschlag nach dem Filtriren und Waschen in Ammoniak gelöst und in der Lösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt. Zieht man dann das Gewicht des direct bestimmten Eisenoxyds und der Phosphorsäure von dem Gewicht des ganzen Niederschlages ab, so giebt die Differenz die Menge der vorhandenen Thonerde. Zu dieser Bestimmung ist nun zu bemerken, daß Kieselsäure und Arsensäure sich gegen molybdänsaures Ammoniak ebenso verhalten wie die Phosphorsäure. Diese beiden Säuren müssen daher vorher entfernt werden, — die Kieselsäure durch Verdampfen zur Trockne, die Arsensäure durch anhaltende Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

Hat man Spuren von Phosphorsäure neben sehr viel Eisenoxyd, wie z. B. bei der Analyse von Roheisen oder Eisenerzen, so ist es zweckmäßig, den größten Theil des Eisens fortzuschaffen, ehe man die Molybdänsäure zufügt. Zu der siedend heißen salzsauren Lösung giebt man tropfenweis eine Lösung von schwefligsaurem Natron, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden und also alles Eisenoxyd in Oxydul übergeführt ist. Man kocht dann, bis der Geruch der schwefligen Säure verschwunden ist, und fügt einige Tropfen Chlorwasser hinzu. Hierdurch wird ein geringer Theil des Eisens wieder in Oxyd verwandelt. Die Flüssigkeit neutralisirt man, so weit es thunlich ist, mit kohlensaurem Natron, giebt essigsaures Natron zu und kocht. Alles Eisenoxyd wird dabei abgeschieden und mit ihm die Phosphorsäure, während alles Eisenoxydul gelöst bleibt. Sollte der Niederschlag rein weiß sein, so ist nicht genügend Eisenoxyd gebildet, um alle Phosphorsäure zu binden; in diesem Falle giebt man tropfenweis mehr Chlorwasser zu, bis der Niederschlag eine gelbbräunliche Farbe hat, ein Beweis, daß neben dem phosphorsauren Eisenoxyd auch eine geringe Menge basisch essigsaures Eisenoxyd gefällt ist, wodurch man die Sicherheit erlangt, daß alle Phosphorsäure im Niederschlage ist. Diese wird abfiltrirt, gewaschen, noch feucht in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak ist es nach neueren Erfahrungen besser, die Flüssigkeit längere Zeit bei einer Temperatur von 40° zu digeriren, als sie zum Sieden zu erhitzen, wie a. a. O. angegeben ist.

Analyse der Eisenerze. In den Eisenerzen kommen im Wesentlichen dieselben Bestandtheile vor wie im Roheisen, der Gang der Analyse kann daher mit wenig Modificationen bei beiden gleich sein, weshalb hier auf das Folgende verwiesen werden kann.

Den Wassergehalt aller der Erze, welche nur Eisenoxyd, kein Oxydul enthalten, bestimmt man durch gelindes Glühen bei Zutritt der Luft. Die Gewichtsdifferenz vor und nach dem Glühen giebt die Menge des Wassers. Enthält das Erz dagegen Oxydul, wie der Magneteisenstein und Spatheisenstein, so darf man nicht glühen, weil dabei eine Oxydation des Oxyduls und bei letzterem auch Entweichen der Kohlensäure stattfinden würde. Der Magneteisenstein wird bei 100° getrocknet, wobei er sein Wasser vollständig abgiebt. Im Spatheisenstein bestimmt man das Wasser durch directe Wägung. Die gepulverte Substanz wird in einem Schiffchen von Platinblech gewogen, dieses schiebt man in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, dessen hinteres Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, während das vordere Ende durch einen getrockneten Kork mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr verbunden ist, ähnlich wie man es bei der Elementaranalyse organischer Verbindungen gebraucht. Das Glasrohr erhitzt man dann allmälig von vorn nach hinten fortschreitend seiner ganzen Länge nach zum vollständigen Glühen; zuletzt bricht man die Spitze des Rohres ab, nachdem man einen Aspirator mit dem Chlorcalciumrohr verbunden hat, und saugt Luft hindurch, um alle Wasserdämpfe in das Chlorcalciumrohr zu treiben. Letzteres wird dann gewogen, sein Mehrgewicht giebt den Wassergehalt.

In sehr vielen Fällen ist es zweckmäßig, die oxydischen Erze vor der Lösung zu reduciren, weil sie sich

sonst langsam und schwierig in Säuren lösen, weil man die Lösung doch in Oxydulsalze verwandeln muß und endlich weil man damit zu gleicher Zeit eine Eisenbestimmung verbinden kann. Das feingepulverte Erz wird im Platinschiffchen gewogen und hiermit in ein schwer schmelzbares Glasrohr geschoben, welches, an beiden Seiten offen, an der einen mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat verbunden, an der anderen Seite oben einen Kork enthält, durch den ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr geht. Das Rohr legt man in einen Kohlen- oder Gasofen, wie bei der Elementaranalyse organischer Körper. Nachdem der ganze Apparat mit getrocknetem Wasserstoffgas gefüllt ist, erhitzt man das Schiffchen anfangs ganz gelinde, allmälig immer stärker bis zum stärksten Glühen, wobei stets Wasserstoff durchgeleitet wird. Wenn aus dem Glasröhrchen keine Spur von Wasserdampf mehr entweicht und dieses selbst durch Annäherung einer Spiritus- oder Gasflamme vollständig ausgetrocknet ist, entfernt man das Feuer und läßt das Rohr unter beständigem Durchleiten von Wasserstoffgas erkalten. Alsdann öffnet man das Rohr, zieht das Schiffchen vorsichtig heraus und bestimmt sein Gewicht. Die Gewichtsdifferenz des Platinschiffchens und Erzes, unter Berücksichtigung des Wassergehalts, ist Sauerstoff. Da 3 At. Sauerstoff 2 At. Eisen entsprechen, so kann man danach den Eisengehalt berechnen. Wenn y die Gewichtsdifferenz ist, so ist x der Eisengehalt nach der Gleichung $24 : 56 = y : x$.

Das Schiffchen, welches man nach dem Wägen an einem Platindraht befestigt hat, schiebt man in eine Maßflasche von 500 C.-C. Inhalt und übergießt es mit verdünnter Schwefelsäure, wobei man zweckmäßig mittelst des S. 462 beschriebenen Apparats Kohlensäure zuleitet, um Oxydation zu vermeiden. Das metallische Eisen löst sich dann ungemein leicht, während Gangart ꝛc. zurückbleibt. Nach beendigter Lösung hebt man das Schiffchen aus der Flüssigkeit, spült es mit kaltem, ausgekochtem Wasser ab und füllt die Flasche bis zur Marke. Nach kräftigem Umschütteln läßt man die wohl verschlossene Flasche stehen, bis die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, hebt mit einer Pipette die zum Titriren des Eisens nöthige Menge heraus und filtrirt den Rest, um die ungelöst gebliebene Gangart und Kieselsäure zu bestimmen. Obgleich man durch die Reduction bereits den Eisengehalt gefunden hat, so sollte man doch der Controle wegen nie die nochmalige Bestimmung in der Lösung unterlassen. Beide Bestimmungen müssen genau übereinstimmende Resultate geben. Sollten sie differiren, so nimmt man ein bestimmtes Quantum der Lösung, kocht diese nochmals mit Zink und titrirt von Neuem. Diese Bestimmung muß den richtigen Werth geben.

Analyse der Eisenschlacken. Die Eisenschlacken sind Silicate, welche theils durch Salzsäure zersetzbar, theils nicht zersetzbar sind. Die meisten derselben sind nicht zersetzbar, sie werden analysirt, wie Bd. I. S. 501 beschrieben ist. Bei den durch Salzsäure zersetzbaren Schlacken ist der Gang der Analyse derselbe, nur fällt natürlich die Aufschließung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali, resp. die Behandlung mit Flußsäure weg.

Analyse des metallischen Eisens. Im Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl können folgende Elemente sich finden: Eisen, Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffeisen und Graphit, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium, Mangan, ferner Spuren von Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Chrom, Titan, Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon, Molybdän, Vanadium. Die große Anzahl der Elemente, von denen die meisten nur in sehr geringen Spuren vorhanden sind, machen die Eisenanalyse zu einer der schwierigsten analytischen Operationen. Man wird jedoch äußerst selten in den Fall kommen, sie vollständig ausführen zu müssen, sondern wird sich meistens mit der Nachweisung dieses oder jenes Elementes begnügen können.

Bestimmung des Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff findet sich im Eisen, wie erwähnt, in zwei verschiedenen Formen, als Kohlenstoffeisen und als Graphit. Bei der Behandlung mit Säuren wird das Kohlenstoffeisen der Art zersetzt, daß sich theils gasförmige, theils flüssige Kohlenwasserstoffe bilden, während das Eisen sich löst. Der Graphit bleibt bei der Behandlung mit Säuren unverändert. Die Menge des gebundenen Kohlenstoffs kann man nur indirect nachweisen, indem man einmal die Gesammtmenge des Kohlenstoffs, dann die Menge des Graphits bestimmt und letztere von ersterer abzieht; die Differenz giebt den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff.

Zur Bestimmung des Graphits löst man ein größeres Stück (10 bis 15 Grm.) Eisen in verdünnter Salzsäure und sammelt das Unlösliche auf einem kleinen Asbestfilterchen. Dieses stellt man sich dar, indem man ein Reagensröhrchen unten zu einer Spitze auszieht und in diese Spitze langfasrigen Asbest schiebt, den man vorher anhaltend in feuchter Luft geglüht hatte. Auf dieses Filterchen gießt man die Flüssigkeit; sollte sie anfangs trübe durchlaufen, so gießt man das Filtrat zurück, bis es klar wird. Der Rückstand auf dem Filter wird anfangs mit concentrirter Salzsäure, dann nach einander mit heißem Wasser, Kalilauge, heißem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und schließlich getrocknet. Der Graphit wird dann mit dem Asbest aus dem Rohre genommen, vorsichtig in ein Platinschiffchen gebracht und der Kohlenstoff nach Art der organischen Elementaranalyse durch Verbrennen im Sauerstoffstrome bestimmt.

Die Gesammtmenge des Kohlenstoffs kann nur bestimmt werden, wenn man vermeidet, daß sich bei der Lösung von Eisen nur Wasserstoff entwickelt, weil sonst der gebundene Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff entweichen würde. Man hat dazu verschiedene Methoden:

1) Nach Berzelius. Sie gründet sich darauf, daß Eisen in Berührung mit Kupferchlorid sich zu Eisenchlorür löst, während metallisches Kupfer abgeschieden oder Kupferchlorür gebildet wird ($CuCl + Fe = Cu + FeCl$ oder $2 CuCl + Fe = Cu_2Cl + FeCl$). Da hierbei kein Wasserstoff entwickelt werden kann, so schei-

det sich der Kohlenstoff als solcher ab. Etwa 5 Grm. Eisen in kleinen Stückchen werden mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorid, welche man am besten durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Digestion mit überschüssigem Kupferoxyd darstellt, übergossen und damit etwa zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Wenn man beim Zerdrücken mit dem Glasstabe wahrnimmt, daß alles Eisen gelöst ist und das pulverförmig abgeschiedene Kupfer sich leicht zerdrücken läßt, giebt man Salzsäure und nöthigenfalls noch Kupferchlorid zu und erwärmt gelinde, bis alles metallische Kupfer zu Kupferchlorür gelöst ist. Aller Kohlenstoff ist dann unlöslich abgeschieden, es ist ihm aber auch Phosphoreisen, Arseneisen, Silicium und Kieselsäure beigemischt. Man sammelt das Unlösliche auf dem Asbestfilterchen und behandelt es im Uebrigen wie den Graphit, der Art, daß man schließlich den Kohlenstoff durch die Elementaranalyse bestimmt.

2) Methode von Weyl*). Das Eisen wird mit einem Bunsen'schen Element verbunden und als positive Elektrode in verdünnte Salzsäure eingeführt. Der Wasserstoff entwickelt sich an der negativen Elektrode frei von Kohlenwasserstoffen. Ein Stück Eisen von 10 bis 15 Grm. wird in einer mit Platinspitzen versehenen Pincette befestigt und diese durch einen Draht mit dem + Pole eines Bunsen'schen Elementes verbunden. Der — Pol ist mit einem Platinblech verbunden. Letzteres wird in verdünnte Salzsäure getaucht und dann das Eisenstück ebenfalls in die Säure geführt, jedoch so, daß es nicht ganz untertaucht, sondern daß der obere Theil, so weit die Spitzen der Pincette reichen, nicht von der Säure berührt wird. Würde man das Eisen ganz eintauchen, so würde sich zwischen dem Platin und dem Eisen Kohlenstoff ablagern, wodurch der galvanische Strom unterbrochen würde. Der Strom darf niemals eine gewisse Stärke erreichen, sondern muß stets so schwach bleiben, daß nur Eisenchlorür entsteht; wird er stärker, so bildet sich zunächst Eisenchlorid, welches sich sofort an der gelblichen Färbung der Lösung zu erkennen giebt, dann wird das Eisen passiv, es entwickelt sich Chlor und man erhält Verbindungen von Chlor und Kohlenstoff, oder es kann sogar Oxydation der ausgeschiedenen Kohle eintreten. Sobald man daher bemerkt, daß sich in der Flüssigkeit vom Eisen ausgehend gelbliche Streifen von Eisenchlorid bilden, entfernt man das Platinblech weiter vom Eisen und verringert dadurch die Stärke des Stroms. Nach etwa 12 Stunden ist das Eisen, so weit es in die Flüssigkeit eintauchte, gelöst. Die ausgeschiedene Kohle hängt dann als lockere schwammige Masse an dem compacten Eisenstücke. Man trennt beide, wägt letzteres, nachdem man es getrocknet hat, um die Menge des gelösten Eisens zu erfahren, und sammelt die Kohle auf dem Asbestfilterchen, um damit ebenso wie oben zu verfahren.

*) Zeitschr. f. deutsche Ingenieure 1861, 224; Poggendorff's Annal. 114, 557; Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 112, 250; Fresenius, Quantitative Analyse, V. Aufl. 818.

3) Methode von Ullgreen*). Der Kohlenstoff wird mittelst Chromsäure und Schwefelsäure vollständig zu Kohlensäure oxydirt und diese wird, nachdem sie an Kali gebunden ist, gewogen. Die Oxydation des Kohlenstoffs durch chromsaures Kali und Schwefelsäure ist bereits 1848 von den Gebrüdern Rogers empfohlen worden, und später wandte sie Boussingault zur Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Körpern an. Sowohl Rogers wie Boussingault wandten eine Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure an. Für lösliche Substanzen eignet sich diese Mischung ganz gut, bei unlöslichen tritt jedoch der Uebelstand ein, daß sich während der Operation unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali ausscheidet, welches die Substanz so umhüllt, daß man einmal nicht sehen kann, ob noch unzersetzte Substanz vorhanden ist, andererseits kann aber auch die Substanz von diesem unlöslichen Körper so eingeschlossen werden, daß sie der ferneren Einwirkung der Chromsäure entzogen wird. Dieses veranlaßte Ullgreen, die Mischung von reiner Chromsäure und Schwefelsäure anzuwenden, bei der nur lösliche Producte gebildet werden.

Die Chromsäure erhält man am leichtesten indem man 1 Volum einer vollkommen gesättigten kalten Lösung von saurem chromsaurem Kali mit $1\frac{1}{2}$ Volum concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mischt. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei bedeutend, nach dem Erkalten schießt die Chromsäure in schönen carmoisinrothen Krystallen an, die auf einem Trichter von der Mutterlauge befreit und dann auf einem porösen Stein an einem vor Staub geschützten Orte bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Organische Substanzen dürfen nie mit der Chromsäure in Berührung kommen, da sie sofort selbst unter Entzündung davon zerstört werden.

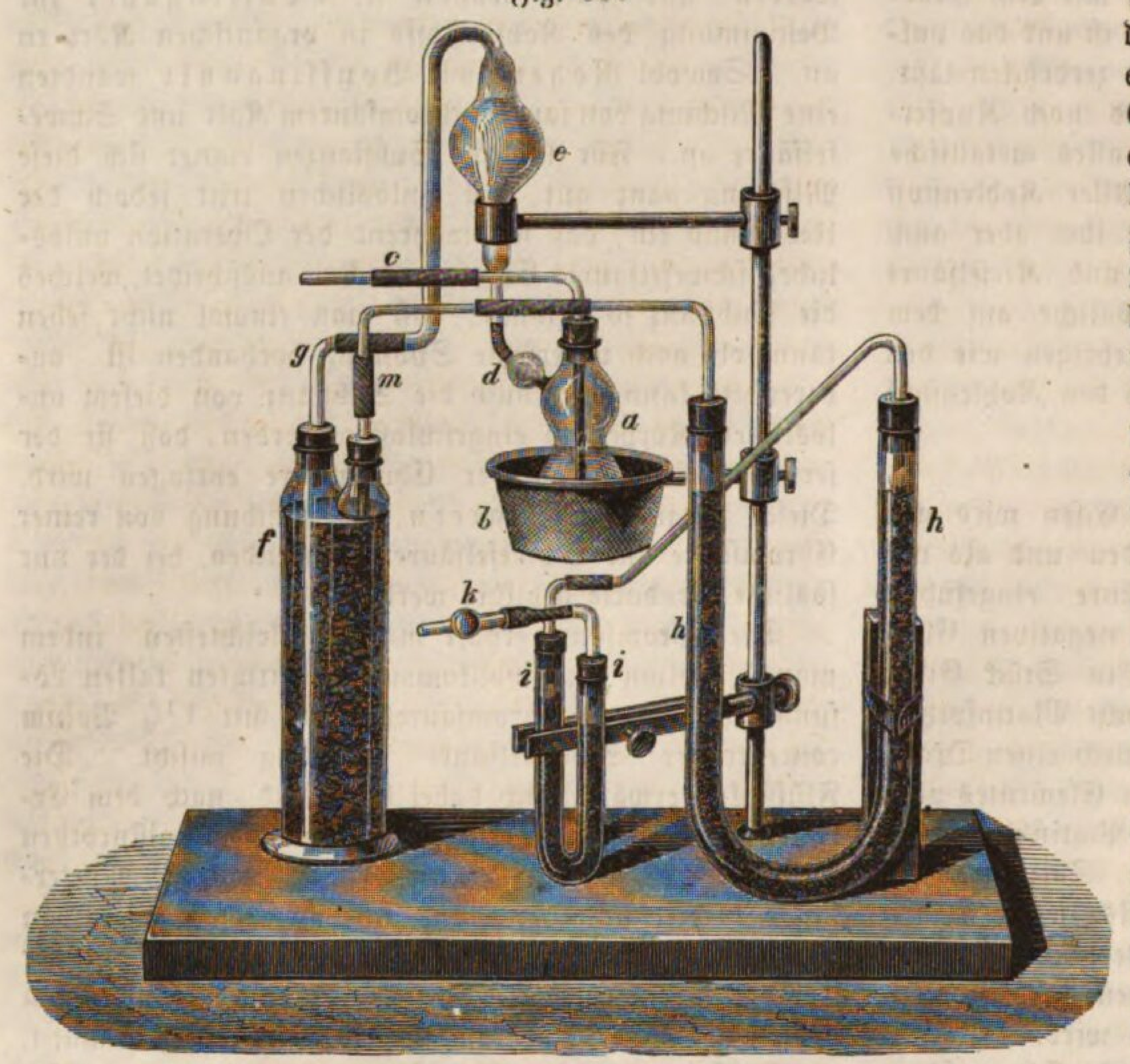
Zur Absorption der Kohlensäure dient mit Kali getränkter Bimstein. 1 Th. Kalihydrat wird in 3 Th. Wasser gelöst. In die etwas über 100° erwärmte Flüssigkeit rührt man so viel Bimstein, der zu kleineren Körnern zerstoßen ist, hinzu, daß das Ganze eine beinahe trockne Masse bildet, die man noch heiß in ein gläsernes Gefäß mit eingeschliffenem Stöpsel bringt und darin umschüttelt, bis sie so weit erkaltet ist, daß die Körner nicht mehr an einander kleben. Die Kohlensäure wird von solchem mit Kali getränkten Bimstein äußerst schnell absorbirt.

2 Grm. Eisen in Form von Bohrspänen oder grobem Pulver werden mit 50 C.-C. Wasser übergossen und 10 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd hinzugefügt. Man läßt das Eisen sich lösen, gießt die Flüssigkeit so weit wie möglich von der ausgeschiedenen Kohle und dem metallischen Kupfer ab und bringt diese in den in Fig. 550 dargestellten Apparat. a ist ein seitwärts mit einem Kugelansatz d versehener Glaskolben von etwa 150 C.-C. Inhalt, der von einem Drahtkörbchen b getragen wird. In die Mündung des Kolbens ist eine rechtwinklig gebogene Röhre luftdicht eingesetzt, deren Schenkel so lang ist, daß er, wenn er

*) Ann. Chem. Pharm. 124, 59; Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 430; Fresenius, Quant. Analyse, V. Aufl. 820.

durch den Kautschukkork ganz hinabgedreht wird, bis auf den Boden des Kolbens reicht. Das andere Ende dieser Röhre ist während der Operation durch eine Kautschukröhre und einen Glasstab *c* luftdicht verschlossen. Die Kugelröhe *e*, deren Kugel einen Inhalt

Fig. 550



von 70 bis 80 C.-C. hat, schließt sich an die Kugel *d*, sie dient dazu, den größten Theil des während der Zersetzung verdampfenden Wassers zu condensiren und in den Kolben *a* zurückzuleiten. Der zweihalsige Cylinder *f* von 250 C.-C. Inhalt ist mit Bimstein, den man vorher mit concentrirter Schwefelsäure anhaltend gekocht hatte, gefüllt; er ist durch das Rohr *g*, welches dicht unter dem Kautschukkork mündet, mit *e* und durch das von seinem Boden ausgehende Rohr *m* mit dem 0,6 Meter langen Chlorcalciumrohr *h* verbunden. In dem Cylinder *f* werden die Gase vollständig getrocknet, so daß der Inhalt des Chlorcalciumrohrs nur selten erneuert zu werden braucht. So getrocknet, gelangt die Kohlensäure endlich in das Rohr *i i*, welches bis zu 0,9 seiner Länge mit Kalibimstein, im übrigen mit Chlorcalcium gefüllt ist. Letzteres dient dazu, um eine Verdunstung des durch die Kohlensäure frei gewordenen Hydratwassers des Kalis zu verhüten. Das Röhrchen *k* endlich ist mit Kalibimstein gefüllt; es verhindert die Aufnahme von Kohlensäure aus der Atmosphäre durch das Rohr *i*.

Nachdem das Rohr *i* gewogen und der ganze Apparat zusammengestellt ist, bringt man die Kohle und das metallische Kupfer mittelst eines kleinen Trichters in den Kolben *a*, wobei man so wenig Wasser wie irgend möglich verwendet. Sollte eine größere Wassermenge nicht zu vermeiden sein, so läßt man in dem Kolben *a* klar absetzen und zieht dann die klare Flüssigkeit vorsichtig mit einer Pipette ab, so daß nicht mehr als höchstens 25 C.-C. Flüssigkeit übrig bleiben. Hierzu fügt man 40 C.-C. concentrirte Schwefelsäure, läßt vollständig erkalten und giebt dann 8 Grm. Chromsäure hinzu, worauf man den Kolben sofort durch Aufsetzen des Korks und des Röhrchens *c* verschließt. Anfangs erhitzt man gelinde durch eine kleine Gasflamme, wodurch bald eine Gasentwicklung eintritt, die allmälig so lebhaft wird, daß die Flüssigkeit überzusteigen droht. Man erhält die Temperatur dann so, daß die Gasentwicklung gleichmäßig lebhaft bleibt. Nach und nach verringert sie sich, worauf man die Temperatur so weit steigert, daß in der Kugel *e* weiße Schwefelsäuredämpfe sichtbar werden. Alsdann dreht man das gebogene Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens *a* nieder, vertauscht den Glasstab *c* mit einem Kaliröhrchen (ähnlich wie *k*) und verbindet *k* mit einem Aspirator, aus dem man Wasser mit solcher Geschwindigkeit ausfließen läßt, daß in der Secunde zwei Luftbläschen durch die Flüssigkeit in *a* zuströmen. Dieses Durchleiten von Luft geschieht, um alle in dem Apparate noch enthaltene Kohlensäure in das Rohr *i* zu führen, um sie dort von dem Kali absorbiren zu lassen. Wenn der Aspirator etwa 6 Liter Luft gesogen hat, unterbricht man den Ausfluß des Wassers und wägt das Röhrchen *i*. Darauf verbindet man es nochmals mit dem Apparate, läßt noch einen Liter Luft durchgehen und wägt von Neuem. Das Gewicht muß dabei constant geblieben sein, sollte es noch zugenommen haben, so wiederholt man das Durchleiten der Luft so lange, bis zwei übereinstimmende Gewichte erhalten werden.

Die Gewichtszunahme des Röhrchens entspricht der aus dem Kohlenstoff gebildeten Kohlensäure und nach der Menge der gefundenen Kohlensäure berechnet man den Kohlenstoffgehalt.

4) Methode von Eggertz. Eisen wird unter Zusatz von Jod und Wasser gelöst. Der kohlige Rückstand soll nach dem Trocknen bei 100° durchschnittlich 60 Proc. Kohlenstoff enthalten. Das Nähere s. Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 433 u. Chem. News 1863, Nr. 182, S. 254.

Bestimmung des Stickstoffs. Ebenso wie der Kohlenstoff findet sich auch der Stickstoff im Eisen in zwei verschiedenen Modificationen, über deren Verbindungsform jedoch nichts bekannt ist. Löst man Eisen in Salzsäure oder Kupferchlorid, so ist ein Theil des Stickstoffs in Ammoniak verwandelt, ein anderer Theil bleibt mit der Kohle verbunden in unlöslicher Form.

Die neuesten und besten Bestimmungsmethoden des

Stickstoffs sind von Ullgreen*). 2 Grm. Eisen werden mit 10 Grm. Kupfervitriol und 6 Grm. Kochsalz und Wasser so lange kalt digerirt, bis alles Eisen gelöst ist. Die Flüssigkeit wird in dem Kolben mit Wasser verdünnt und Kalkmilch oder Natronlauge im Ueberschuß zugesetzt, worauf man das Ammoniak abdestillirt und auf die Bd. I. S. 561 beschriebene Weise bestimmt. Die gefundene Menge des Ammoniaks wird auf Stickstoff berechnet.

Nach Ullgreen's Beobachtungen entweicht beim Lösen des Eisens in Salzsäure ein Theil des gebildeten Ammoniaks, so daß man auf diese Weise einen zu geringen Stickstoffgehalt findet, wenn man nicht das entweichende Wasserstoffgas durch Salzsäure leitet, um das Ammoniak zurückzuhalten. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßiger, die Lösung durch Kupferchlorid zu bewerkstelligen, in der keine Gasentwicklung stattfindet und also kein Ammoniak entweichen kann.

Zur Bestimmung des in dem kohligen Rückstande verbleibenden Stickstoffs löst man Eisen in verdünnter Salzsäure, sammelt den Rückstand auf einem Asbestfilter und trocknet ihn bei 130° C. Den Stickstoffgehalt kann man nicht auf die gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit Natronkalk bestimmen, weil die Graphitkohle einer so hohen Temperatur zur Verbrennung bedarf, daß dabei das gebildete Ammoniak sofort wieder zersetzt werden würde. Man muß die Stickstoffbestimmung daher nach dem Verfahren von Dumas ausführen, wobei das gebildete Stickgas gemessen und dem Volum nach bestimmt wird. Statt aber die Verbrennung der Kohle durch Kupferoxyd vorzunehmen, verwendet Ullgreen dazu schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Die Verbrennung wird in einem 30 Centimeter langen Rohr von böhmischem Glase ausgeführt. Es ist hinten zugeschmolzen und vorn mit einem Gasleitungsrohr verbunden, welches die gebildete Kohlensäure und das Stickgas in ein mit Quecksilber abgesperrtes Absorptionsrohr leitet. In das Verbrennungsrohr bringt man zunächst etwa 12 Grm. doppelt kohlensaures Natron, dann einen Pfropf von frisch ausgeglühtem Asbest, dann eine Mischung von etwa 0,1 Grm. der getrockneten Kohle mit 3,5 bis 4 Grm. schwefelsaurem Quecksilberoxyd, welche im Achatmörser möglichst innig gemischt sind. Der Achatmörser wird mit etwas schwefelsaurem Quecksilberoxyd ausgespült und dieses mit ins Rohr gebracht, worauf wieder ein Asbestpfropf folgt, der zugleich dazu dient, eine Spur der Substanz, welche vielleicht noch an den Glaswänden haften könnte, mit dem übrigen zu vereinen. Auf diesen Pfropf folgt eine zwei Zoll lange Schicht von grobem Bimsteinpulver, welches mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und etwas Wasser gemischt und wieder getrocknet ist. Diese Schicht dient dazu, um etwa gebildetes Kohlenoxydgas in Kohlensäure zu verwandeln. Der Rest des Rohres wird nun mit grobem Bimsteinpulver gefüllt, das mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali gekocht und zusammen mit derselben abgekühlt ist, und das nach dem Abgießen der Flüssigkeit und Abtropfen in noch feuchtem Zustande in das Rohr gelegt wird. Diese Schicht dient dazu, um die bei der Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyds entstehende schweflige Säure zu binden.

Zum Auffangen dient ein weites Rohr, welches zu einer Kugel von 40 C.-C. Inhalt aufgeblasen ist, an diese Kugel ist ein engeres Glasrohr von 20 C.-C. Inhalt angeschmolzen, welches in 0,1 C.-C. getheilt ist; das weitere Rohr faßt etwa 20 bis 30 C.-C. Man füllt zunächst das ganze Rohr mit Quecksilber, stülpt es in der Quecksilberwanne um und läßt aus einer gebogenen Pipette so viel concentrirte Kalilauge (1 Th. Kalihydrat und 2 Th. Wasser) zutreten, daß das getheilte Rohr ganz, die Kugel bis auf etwa 10 C.-C. davon erfüllt ist, alsdann läßt man noch 15 C.-C. einer gesättigten klaren Gerbsäurelösung zu. Die Kalilösung dient zur Absorption der Kohlensäure, die Gerbsäure zur Absorption des Sauerstoffs.

Nachdem Alles so vorgerichtet ist, erhitzt man zunächst das doppelt kohlensaure Natron gelinde, um alle im Apparate befindliche Luft durch Kohlensäure zu ersetzen. Man fährt mit dieser Erhitzung so lange fort, bis mehrere Blasen des entweichenden Gases, in ein Röhrchen mit Kalilauge geleitet, vollständig absorbirt werden, ein Beweis, daß alle Luft durch Kohlensäure ersetzt ist. Dann schiebt man das Absorptions- und Maßrohr über die Gasleitungsröhre und erhitzt zunächst den Theil des Rohres, in welchem der mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd imprägnirte Bimstein liegt, während man das kohlensaure Natron erkalten läßt. Sobald das Rohr dort genügend erhitzt ist, fängt man an die Mischung der Substanz mit dem schwefelsauren Quecksilberoxyd zu erhitzen und steigert die Temperatur ziemlich rasch zum vollen Erglühen, welche man so lange unterhält, als eine Gasentwicklung zu bemerken ist und das Niveau der Flüssigkeit im Absorptionsrohre noch sinkt. Schließlich erhitzt man das doppelt kohlensaure Natron von Neuem, um den Inhalt des Rohres durch Kohlensäure zu verdrängen und in das Absorptionsrohr zu treiben. Es darf selbstverständlich das doppelt kohlensaure Natron anfangs nicht zu lange erhitzt worden sein, damit schließlich noch eine genügende Menge des unzersetzten Salzes vorhanden ist, um hinreichend Kohlensäure zu liefern.

Das Absorptionsrohr wird dann in ein mit Wasser gefülltes Gefäß übertragen, worauf man mit den nöthigen Vorsichtsmaßregeln, deren ausführliche Beschreibung hier zu weit führen würde, das Volum des Stickstoffs bestimmt und danach sein Gewicht berechnet.

Ullgreen fand bei auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen in einem Roheisen 0,103 Proc. Stickstoff als Ammoniak und 0,61 Proc. Stickstoff als Kohle abgeschieden, im Ganzen also 0,713 Proc. vom Gewicht des Eisens*).

*) Ann. Chem. Pharm. 124, 70; 125, 40; Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 435; Fresenius, Quant. Anal., V. Aufl. 824. Andere Methoden von Boussingault finden sich compt. rend. 52, 1008, 1250; 53, 5; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 112.

*) Fresenius bemerkt hierzu mit Recht: Diese Zahlen wurden veröffentlicht, ehe Ullgreen die Beobachtung machte,

Bestimmung des Schwefels. Nach Fresenius erhält man die genauesten Resultate, wenn man den Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt und diesen von Bleilösung absorbiren läßt. Man bringt das Eisen in ein Kölbchen, durch dessen doppelt durchbohrten Kork eine gebogene, durch Quecksilber abgesperrte Sicherheitsröhre und außerdem eine Gasleitungsröhre geht. Letztere ist mit zwei Röhren verbunden, die mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd so weit gefüllt sind, daß die Gasblasen frei durch die Flüssigkeit streichen können. Indem man durch die Sicherheitsröhre Salzsäure in kleinen Portionen einfließen läßt, löst sich das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffgasen, von denen nur der Schwefelwasserstoff von der Bleilösung gebunden wird. Nach beendigter Lösung des Eisens saugt man Luft durch den Apparat, um allen Schwefelwasserstoff in die Bleilösung zu bringen, und sammelt dann das ausgeschiedene Schwefelblei auf einem kleinen gewogenen Filter.

Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° wägt man das Filter, nimmt das Schwefelblei so weit es geht heraus, wägt diesen Antheil und schmilzt ihn mit kohlensaurem Natron-Kali, unter Zusatz von etwas Salpeter. Ist die Menge des Schwefelbleies so gering, daß sie sich nicht vom Filter trennen läßt, so schneidet man mit einer scharfen Scheere den Theil des Filters weg, auf welchen nichts von dem Niederschlag gekommen ist, zerschneidet darauf den Rest zu ganz kleinen Stückchen und mischt diese so gut es gehen will mit einem Gemenge von 4 Th. kohlensaurem Natron, 8 Th. Salpeter und 24 Th. reinem, vorher geschmolzenem gepulvertem Kochsalz. Die Mischung wird dann in einem Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat wird, um Spuren von Bleioxyd abzuscheiden, mit Kohlensäure behandelt, nach der Filtration des kohlensauren Bleioxyds mit Salzsäure übersättigt, zum Sieden erhitzt und die aus dem Schwefelblei gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Die Lösung des Eisenchlorürs wird nach der Filtration der Kohle auf Schwefelsäure geprüft. Die Kohle wird ebenfalls mit kohlensaurem Natron, Kochsalz und Salpeter geschmolzen und die Lösung der Schmelze auf Schwefelsäure geprüft. Sollte sich in einer dieser Flüssigkeiten noch Schwefelsäure finden, so wird der schwefelsaure Baryt mit dem aus dem Schwefelblei gewonnenen auf demselben Filter gesammelt und schließlich aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts der Schwefelgehalt berechnet.

Bestimmung von beigemengten Schlacken und Titansäure*). Die Bestimmung der beigemengten Schlacken ist unter allen Umständen schwierig und kaum mit Genauigkeit ausführbar, weil man nicht weiß, ob die Schlacke durch Säuren zersetzbar ist oder nicht. Ist sie zersetzbar, so gehen alle ihre Gemengtheile in die Analyse über und man findet sie dann unter den Bestandtheilen des Eisens. Ist sie dagegen nicht zersetzbar, so bleibt sie bei dem kohligen Rückstand und kann dann leicht bestimmt werden. Es ist daher am sichersten, die Lösung des Eisens in sehr verdünnter Salzsäure unter Mitwirkung des galvanischen Stromes vorzunehmen. In der galvanischen Lösung fanden sich bei einer von Lippert ausgeführten Analyse alle die oben (S. 477) bezeichneten Elemente mit Ausnahme von Schwefel, Titan, Arsen und Antimon.

Um nun die Schlacke auf diese Weise zu bestimmen, wird eine größere Menge Eisen im galvanischen Strome gelöst und der kohlige Rückstand auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Ein gewogener Theil des getrockneten Rückstandes wird bei Zutritt der Luft geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist, mit kohlensaurem Natron zur Entfernung der Kieselsäure ausgekocht und dann im trocknen, luftfreien Chlorstrome so lange geglüht, bis keine flüchtigen Producte, Eisen, Arsen, Antimon, Titan, mehr entweichen. Der Rückstand enthält noch Spuren von Mangan, die durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure fortgenommen werden, und schließlich wird nochmals mit kohlensaurem Natron gekocht, um die letzten Spuren von Kieselsäure zu entfernen. Es bleibt dann eine geringe Menge von Schlacke zurück, die gesammelt und endlich gewogen wird. Sie wird dann noch mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure zu bestimmen. Die so gefundene Kieselsäure wird von der bei der Bestimmung des Siliciums gefundenen in Abzug gebracht, um sie nicht zweimal in Rechnung zu ziehen.

Ein anderer gewogener Theil des kohligen Rückstandes wird verbrannt, mit Schwefelsäure und Flußsäure in der Platinschale verdampft, um alle Kieselsäure zu entfernen, der Rückstand wird mit saurem schwefelsaurem Kali anhaltend geschmolzen, die Schmelze in kaltem Wasser gelöst, etwa Unlösliches abfiltrirt und die Flüssigkeit anhaltend gekocht, wobei sich die Titansäure als weißes Pulver abscheidet, welches gesammelt, gewaschen und gewogen wird.

Bestimmung des Siliciums, des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, der Thonerde, der alkalischen Erden und der Alkalien. Etwa 10 Grm. Eisen werden in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit zur Trocknе verdampft. Der Rückstand wird anhaltend bei 100° erhalten, um die Kieselsäure möglichst vollständig abzuscheiden. Nach dem Befeuchten und gelinden Erwärmen mit Salzsäure verdünnt man mit Wasser und filtrirt. Der unlösliche Rückstand enthält Kohle, Kieselsäure, möglicher Weise Phosphoreisen, Chromeisen, Vanadineisen, Arseneisen, Kohleneisen, Silicium, Molybdän, Schlacke, Titansäure und schwefel-

daß beim Glühen der Kohle mit dem schwefelsauren Quecksilberoxyd unter Umständen Kohlenoxyd gebildet werden könne, und ehe er die Schicht des schwefelsauren Quecksilberoxyd-Bimsteins anwandte. Da in einem solchen Falle das gebildete Kohlenoxydgas mit dem Stickstoff gemessen und als solcher berechnet wird, so ist es leicht möglich, daß die angeführten Zahlen zu hoch sind.

*) Die nachstehenden Methoden sind im Wesentlichen einer Mittheilung von Lippert: Beiträge zur Analyse des Roheisens (Zeitschr. f. analyt. Chemie 2, 39) entnommen.

sauren Baryt. Nach dem Auswaschen und Trocknen mischt man den Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali und etwas Salpeter und erhitzt zum Schmelzen, bis alle Kohle verbrannt ist und die Masse ruhig fließt. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Die Kieselsäure scheidet sich dabei unlöslich ab, sie wird in Wasser und Salzsäure gewaschen, geglüht und gewogen. Sie kann möglicher Weise schwefelsauren Baryt und Titansäure enthalten, von deren Abwesenheit man sich zu überzeugen hat, indem man einen Theil der Kieselsäure in einer Platinschale mit concentrirter Flußsäure übergießt und einen Tropfen Schwefelsäure zufügt; beim Verdampfen zur Trockne darf kein Rückstand bleiben. Sollte nach wiederholter Behandlung mit Flußsäure doch ein Rückstand bleiben, so behandelt man die ganze Masse der Kieselsäure mit Flußsäure, schmilzt den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali und nimmt in kaltem Wasser auf. Etwa vorhandener schwefelsaurer Baryt bleibt dabei ungelöst und kann bestimmt werden, Titansäure fällt beim anhaltenden Kochen der filtrirten Lösung nieder.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Waschen wieder in Säure gelöst und nochmals durch Ammoniak gefällt (Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure ꝛc.). Das Filtrat vermischt man mit Schwefelammonium, der etwa entstehende Niederschlag (Mangan, vielleicht Spuren von Kobalt und Nickel) wird abfiltrirt. Das Filtrat prüft man auf Kalk und Magnesia.

Die erste vom kohligen Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Kochen mit Salpetersäure vollständig oxydirt, mit kaltem Wasser so weit verdünnt, daß man bei Anwendung von 10 Grm. Eisen etwa 3 Liter Flüssigkeit erhält, und mit kohlensaurem Ammoniak in der Kälte neutralisirt, bis sie durch Bildung von basischem Salz eine braune Farbe angenommen hat, und nur eine Zeitlang gekocht. Das Eisen fällt dabei fast vollständig, es reißt aber immer einen Theil der Thonerde und die Titansäure und Spuren von Kieselsäure, wenn solche noch vorhanden sein sollten, mit sich nieder. Den Niederschlag sammelt man auf einem großen Filter, wäscht vollständig aus und engt das Filtrat durch Verdampfen ein. Hierbei scheiden sich häufig noch Spuren von Eisenoxyd aus, die man aber vorläufig unbeachtet läßt. Zu der siedenden Flüssigkeit fügt man Ammoniak in geringstem Ueberschuß, kocht bis sie nicht mehr riecht und filtrirt. Den Niederschlag löst man nochmals in Säure und fällt wieder mit Ammoniak, wobei man das Filtrat mit dem vorigen vereint. In diesem Niederschlage ist der Rest des Eisens und alle Thonerde enthalten.

Man hat so drei Niederschläge, den zuletzt erhaltenen, den, welcher die Hauptmasse des Eisens enthält, und endlich den, welcher nach der Abscheidung der Kieselsäure aus dem kohligen Rückstande durch Fällung der Lösung mit Ammoniak erhalten wurde. Alle drei werden getrocknet, nach der Verbrennung der Filter schwach geglüht, in Porzellan- oder Platinschiffchen gebracht und im Wasserstoffstrome bis zur vollständigen Reduction des Eisens geglüht.

Nach dem Erkalten löst man das Eisen in sehr verdünnter Salpetersäure, wobei die Thonerde zurückbleibt. Die Eisenlösung verdünnt man auf 1000 C.-C. und bestimmt in einem Theile der Lösung das Eisen durch Titriren; man wiederholt die Eisenbestimmung mehrere Male und controlirt dieselbe zweckmäßig durch Anwendung verschiedener Methoden, welche genau übereinstimmende Resultate geben müssen.

Die zurückgebliebene Thonerde wird anhaltend mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und nach dem Erkalten in kaltem Wasser aufgenommen. Löst sie sich nicht vollständig, so sind Spuren von Kieselsäure zugegen, welche abfiltrirt, gewaschen und gewogen werden. Ihr Gewicht wird, nachdem man sich durch Prüfung mit Flußsäure davon überzeugt hat, daß man wirklich Kieselsäure hatte, dem der früher erhaltenen Kieselsäure zugerechnet. Die Lösung wird nun gekocht, um etwa vorhandene Titansäure abzuscheiden; fällt wirklich Titansäure nieder, so wird sie abfiltrirt, sonst wird die Thonerde durch Ammoniak gefällt und nach dem Waschen gewogen. Nach dem Wägen hat man die Thonerde nochmals durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron zu lösen und mit molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure zu prüfen. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so wird nach beschriebenen Methoden die Phosphorsäure bestimmt und von dem Gewicht der Thonerde in Abzug gebracht.

Man hat nun die Flüssigkeit, in welcher man den Rest des Eisens durch Ammoniak abgeschieden hat, weiter zu verarbeiten. Vorher löst man den durch Schwefelammonium in der Lösung des kohligen Rückstandes erhaltenen Niederschlag, von welchem bereits gesagt ist, daß er Mangan, vielleicht Spuren von Kobalt und Nickel enthalte, in Salzsäure, wenn es nöthig ist unter Zusatz von Salpetersäure, vereinigt diese Lösung mit der anderen Flüssigkeit, neutralisirt mit Ammoniak und fällt Mangan, Kobalt, Nickel, Zink durch Schwefelammonium.

Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht anhaltend mit Schwefelammonium haltigem Wasser und stellt das Filtrat, in welchem noch die alkalischen Erden und die Alkalien zu bestimmen sind, vorläufig bei Seite.

Der Niederschlag, welcher die vier Schwefelmetalle und außerdem Schwefelkupfer, das hier indeß noch nicht zu berücksichtigen ist, enthält, wird noch feucht mit Essigsäure übergossen, worin sich das Mangan zum größten Theile löst. Der in Essigsäure unlösliche Rückstand wird nach dem Auswaschen, unter Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mit verdünnter Salzsäure übergossen, worin sich der Rest des Schwefelmangans und das Schwefelzink lösen, während Schwefelnickel, Schwefelkobalt, Schwefelkupfer ungelöst bleiben. Diese salzsaure Lösung wird durch Eindampfen concentrirt und mit Natronlauge gekocht. Das Mangan wird dadurch als Oxydulhydrat gefällt, es wird abfiltrirt, nach dem Auswaschen auf dem Filter in einem Tropfen Salzsäure gelöst und diese Lösung nach dem Auswaschen des Filters mit der essigsauren Lösung vereint. In die vom Manganoxydulhydrat abfiltrirte alkalische Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzink gefällt

wird. Dieses wird abfiltrirt, gewaschen und entweder in Salzsäure gelöst und nach dem Fällen mit kohlensaurem Natron in Zinkoxyd verwandelt, oder auf dieselbe Weise, wie es oben (S. 459) für das Schwefeleisen angegeben ist, nach dem Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome, als Schwefelzink gewogen.

Die vereinte essigsaure und salzsaure Lösung, welche alles Mangan enthält, wird siedend heiß mit kohlensaurem Natron versetzt, wodurch weißes kohlensaures Manganoxydul ausgeschieden wird. Dieses wird gewaschen, durch Glühen in Manganoxyduloxyd verwandelt und als solches gewogen.

Der mit Schwefelwasserstoffwasser und verdünnter Salzsäure behandelte Niederschlag, Schwefelkupfer, Schwefelnickel, Schwefelkobalt, wird getrocknet, das Filter verbrannt und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas fällt man alles Schwefelkupfer, filtrirt dieses ab und trennt im Filtrat das Kobalt vom Nickel, wie im Artikel Kobalt beschrieben werden wird.

Die vorläufig zurückgestellte Flüssigkeit, welche Kalk, Magnesia und die Alkalien enthält, wird in der Platinschale zur Trockne verdampft und die Ammoniaksalze durch Glühen entfernt. Den Rückstand löst man unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure in Wasser, fügt Ammoniak bis zur schwach alkalischen, dann Essigsäure bis zur sauren Reaction zu, erhitzt zum Sieden und fällt den Kalk durch oxalsaures Ammoniak. Dieser wird abfiltrirt und nach dem Auswaschen durch heftiges Glühen vor dem Gasgebläse in Aetzkalk verwandelt und als solcher gewogen. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit reiner Phosphorsäure und mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, wodurch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird, die nach 24 Stunden filtrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen wird.

Das Filtrat enthält nur noch Phosphorsäure und die Alkalien, es wird gekocht, bis es kein freies Ammoniak mehr enthält, und dann mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, wodurch der Ueberschuß der Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd gefällt wird. Dieses wird abfiltrirt, im Filtrat das Blei siedend heiß durch kohlensaures Ammoniak unter Zusatz von Aetzammoniak gefällt und ebenfalls abfiltrirt. Das Filtrat wird nun zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, bis alle Ammoniaksalze verflüchtigt sind, und gewogen. Er besteht aus Chlorkalium und Chlornatrium.

Beide werden in wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid im Ueberschuß versetzt, zur Trockne verdampft und das Natriumplatinchlorid mit dem überschüssigen Platinchlorid durch Waschen mit Alkohol entfernt. Das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Berechnet man aus dem Gewicht des Kaliumplatinchlorids den Gehalt von Chlorkalium und zieht dieses von dem Gewicht der beiden alkalischen Chloride ab, so findet man das Chlornatrium aus der Differenz.

Will man sich von der An- oder Abwesenheit des Lithions überzeugen, so verdampft man die alkoholische Platinlösung, bis aller Alkohol verflüchtigt ist, behandelt sie mit Schwefelwasserstoff, um das Platin zu entfernen, und prüft die Flüssigkeit dann, nachdem sie genügend concentrirt ist, im Spectralapparate, wo sich bei Anwesenheit von Lithion die charakteristischen Linien dieses Elements im Spectrum zeigen werden.

Bestimmung des Kupfers, Arsens, Antimons und der Phosphorsäure. 10 bis 15 Grm. Eisen werden mit einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure übergossen und digerirt, bis sich nichts mehr löst, dann kocht man einige Zeit, gießt die Flüssigkeit ab und kocht wieder mit frischen Mengen von Königswasser. Die gesammte Flüssigkeit sammt dem unlöslichen Rückstande verdampft man zur Trockne, giebt so viel Salzsäure zu, daß sicher alle Salpetersäure zerstört werden muß, und verdampft von Neuem zur Trockne. Der Rückstand wird unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser gelöst und die Lösung vom Unlöslichen abfiltrirt. Nach dem Auswaschen erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, giebt schwefligsaures Natron zu, bis das Eisenchlorid in Chlorür verwandelt ist, kocht, bis alle freie schweflige Säure verschwunden ist, und leitet dann Schwefelwasserstoff in die heiße Flüssigkeit, die man während der länger fortzusetzenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff auf einer Temperatur von etwa 70° erhält.

Das Kochen mit schwefligsaurem Natron gewährt den Vortheil, daß das Eisenoxyd zu Oxydul, die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird, wodurch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff außerordentlich verkürzt werden kann, indem sonst die Reduction des Eisenoxyds durch den Schwefelwasserstoff zu geschehen hätte; außerdem wird die Arsensäure äußerst langsam durch Schwefelwasserstoff zersetzt, während arsenige Säure rasch und leicht in Schwefelarsen verwandelt wird.

Nach genügendem Einleiten verschließt man das Gefäß, läßt 24 Stunden stehen und sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter. Er besteht aus Schwefelkupfer, Schwefelarsen, Schwefelantimon, mit mehr oder weniger organischer Substanz, die sich beim Lösen des Kohleneisens gebildet hat, und freiem Schwefel. Nach dem Trocknen übergießt man den Niederschlag auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff, welcher den Schwefel löst. In dem Niederschlage trennt man das Schwefelkupfer von Antimon und Arsen durch Schwefelammonium. Sind nur Spuren zugegen, wie es meistens der Fall ist, so genügt es, das Filter mit schwach erwärmtem Schwefelammonium zu übergießen, nachdem der Schwefelkohlenstoff verdunstet ist, die abfiltrirte Flüssigkeit ein paar Mal auf das Filter zurückzugeben und schließlich mit Schwefelammonium haltigem Wasser zu waschen. Nach dem Trocknen verbrennt man das Filter mit dem Schwefelkupfer im Porzellantiegel, glüht anhaltend bei Zutritt der Luft und wägt schließlich das zurückbleibende Oxyd.

Die Lösung der beiden Schwefelmetalle in Schwefelammonium versetzt man mit Essigsäure, wodurch Schwefelarsen und Schwefelantimon nebst freiem Schwefel gefällt werden, erwärmt gelinde, bis aller Schwefelwasserstoff abgedunstet ist, und trennt dann Antimon und Arsen mittelst saurem schwefligsaurem Natron, wie

Bd. I. S. 640 angegeben ist, und bestimmt beide nach der daselbst S. 676 beschriebenen Methode*).

Die Flüssigkeit, aus welcher die Metalle durch Schwefelwasserstoff ausgefällt sind, wird gelinde erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, mit einer geringen Menge Chlor- oder Bromwasser vermischt und nöthigenfalls filtrirt, wenn sich etwas Schwefel abgeschieden haben sollte. Man neutralisirt dann so weit wie möglich mit kohlensaurem Natron, fügt essigsaures Natron hinzu und kocht, wobei sich alle Phosphorsäure mit einem Theil des Eisens abscheidet. Diesen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht aus und löst ihn in Salzsäure, um die Phosphorsäure nach der (S. 473) beschriebenen Methode mit molybdänsaurem Ammoniak zu bestimmen.

Ein Theil der Phosphorsäure kann möglicher Weise noch als unzersetztes Phosphoreisen in dem bei der Behandlung mit Königswasser verbliebenen unlöslichen Rückstand enthalten sein. Um diese nachzuweisen und zu bestimmen, glüht man den Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali und etwas Salpeter, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt vom Eisenoxyd ab, verdampft nach dem Uebersättigen mit Salzsäure zur Trockne, um Kieselsäure abzuscheiden, löst in Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat mit molybdänsaurem Ammoniak. Findet sich hier Phosphorsäure, so vereint man die Lösung mit der anderen, welche die Hauptmasse der Phosphorsäure enthält, und bestimmt sie dann mit dieser zusammen.

Bestimmung des Chroms, Molybdäns und Vanadins. Zur Bestimmung (nach Wöhler's Methode) dieser nur in geringsten Mengen vorkommenden Verbindungen werden 100 Grm. Eisen in verdünnter Salzsäure gelöst und der kohlige Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. kohlensaurem Kali geschmolzen. Der Rückstand wird mit heißem Wasser behandelt und die Flüssigkeit vom Unlöslichen abfiltrirt. Sie enthält: vanadinsaures, chromsaures, molybdänsaures, phosphorsaures, arsensaures, salpetrigsaures und kieselsaures Kali. Sie wird vorsichtig mit so viel Salpetersäure vermischt, daß der größte Theil der Kieselsäure gefällt, aber keine salpetrige Säure frei wird, weil diese Chromsäure und Vanadinsäure reduciren würde. Nach dem Abfiltriren der Kieselsäure verdampft man die Flüssigkeit so weit, daß beim Erkalten salpetersaures Kali auskrystallisirt, dieses trennt man durch Abgießen von der Mutterlauge, wäscht die Krystalle einige Male mit eiskaltem Wasser und beseitigt sie.

Die Flüssigkeit wird mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, wodurch alle Säuren als Bleisalze gefällt werden. Diese werden auf einem Filter gesammelt und gewaschen. Das Filter mit dem noch feuchten Niederschlage bringt man in ein Becherglas, übergießt mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salzsäure und Alkohol und erwärmt bis nahe zum Sieden. Das Blei wird als Chlorblei zusammen mit noch vorhandener Kieselsäure abgeschieden, die Chromsäure, die Vanadinsäure und die Molybdänsäure werden zu Oxyden reducirt, die in der Salzsäure gelöst bleiben. Das Clhorblei und die Kieselsäure werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, das Filtrat wird durch Verdunstung stark concentrirt, mit Kali zur stark alkalischen Reaction vermischt und Chlorgas so lange eingeleitet, bis die vorher grüne Flüssigkeit wieder rein gelb geworden ist, indem die Oxyde sich wieder in Säuren verwandelt haben. Die Lösung sättigt man mit Ammoniakgas, stellt ein großes Stück sublimirten Salmiak hinein und läßt 24 Stunden stehen, worauf sich vanadinsaures Ammoniak abscheidet.

Das vanadinsaure Ammoniak wird abfiltrirt, zuerst mit gesättigter Salmiaklösung, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen nimmt man es vom Filter und erhitzt es in einer kleinen Platinschale vorsichtig bis zum Schmelzen, wobei reine Vanadinsäure zurückbleibt, welche beim Erkalten zu einer dunkelbraunrothen, krystallinischen Masse erstarrt.

Aus der vom vanadinsauren Ammoniak abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Ammoniak und Chlormagnesium Phosphorsäure und Arsensäure gefällt. Nach 24 Stunden werden beide abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt, wodurch alles Chrom als Oxyd gefällt wird. Es wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wodurch neben Schwefel Schwefelmolybdän gefällt wird. Dieses wird abfiltrirt, gewaschen, nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um den beigemengten Schwefel auszuziehen, und als Schwefelmolybdän MoS_2 bestimmt, nachdem es mit Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht ist.

Stohmann.

*) Es mag hier ein Versehen berichtigt werden. Bd. I. (S. 676) ist gesagt: die arsensaure Ammoniak-Magnesia sei beim Trocknen bei 100° wasserfrei. Es muß statt dessen heißen: Die arsensaure Ammoniak-Magnesia wird anhaltend bei 105 bis 110° getrocknet. Sie enthält dann noch ein Atom Krystallwasser und hat die Formel $2MgO . NH_4O . AsO_5 + HO$. 190 Th. dieser getrockneten Verbindung enthalten 75 Th. Arsen.

Emaille.

Emaille. Die Emaillen sind Glasarten und unterscheiden sich von dem gewöhnlichen Glase nur durch eine größere Schmelzbarkeit und häufig dadurch, daß sie undurchsichtig sind. Sie werden durch verschiedene Metalloxyde gefärbt und durch Zusatz verschiedener Salze, wie z. B. Borax, Flußspath, phosphorsaure Salze u. s. w., leicht schmelzbar gemacht.

In der Technik des Emaillirens hat man zwei verschiedene Branchen zu unterscheiden, die im Wesentlichen zwar dasselbe bezwecken, nämlich die Befestigung eines glasigen Ueberzuges auf einer metallischen Unterlage. Die eine dieser Branchen umfaßt die Verzierung, Decoration von Luxusgegenständen, Bijouterien u. dergl. und wird daher nur im kleinen Maßstabe ausgeführt, während die andere Branche mehr dem positiven Nutzen gewidmet ist und vorzugsweise metallene Gegenstände zum Hausbedarf und für technische Verwendungen mit einem glasigen Ueberzuge bedeckt, um dieselben vor der Einwirkung zerstörender oder angreifender Agentien zu schützen und sie so ihrem Gebrauche geeigneter zu machen. Es gehört hierher das Emailliren eiserner Kochgeschirre, eiserner Wasserleitungsröhren, eiserner Siederöhren für Dampfkessel und Locomotiven.

Die Alten waren in der Kunst des Emaillirens schon sehr weit vorgeschritten. Wir finden häufig Kunstgegenstände, die sehr alten Ursprung haben müssen, ohne indessen zu wissen, wie die emailleartigen Verzierungen angebracht sind und welche Zusammensetzung sie haben. Damals schon befolgten die Künstler das Princip, ihre Vorschriften geheim zu halten, und so ist manches Geheimniß mit seinem Begründer zu Grabe getragen. Andere waren minder verschlossen, sie machten ihre Methoden bekannt; aber sie bedienten sich dabei solcher Ausdrücke, die nicht zu enträthseln sind, und gaben ihren Substanzen Namen, die uns jetzt entweder unbekannt sind oder doch ganz andere Körper bezeichnen, als sie gemeint haben können. Die Kunst der Darstellung einer schönen Emaille ist auch heute noch nicht weit verbreitet; die Venetianer zeichnen sich noch jetzt durch die Schönheit ihrer Schmelzfarben aus und versorgen damit fast die ganze Welt.

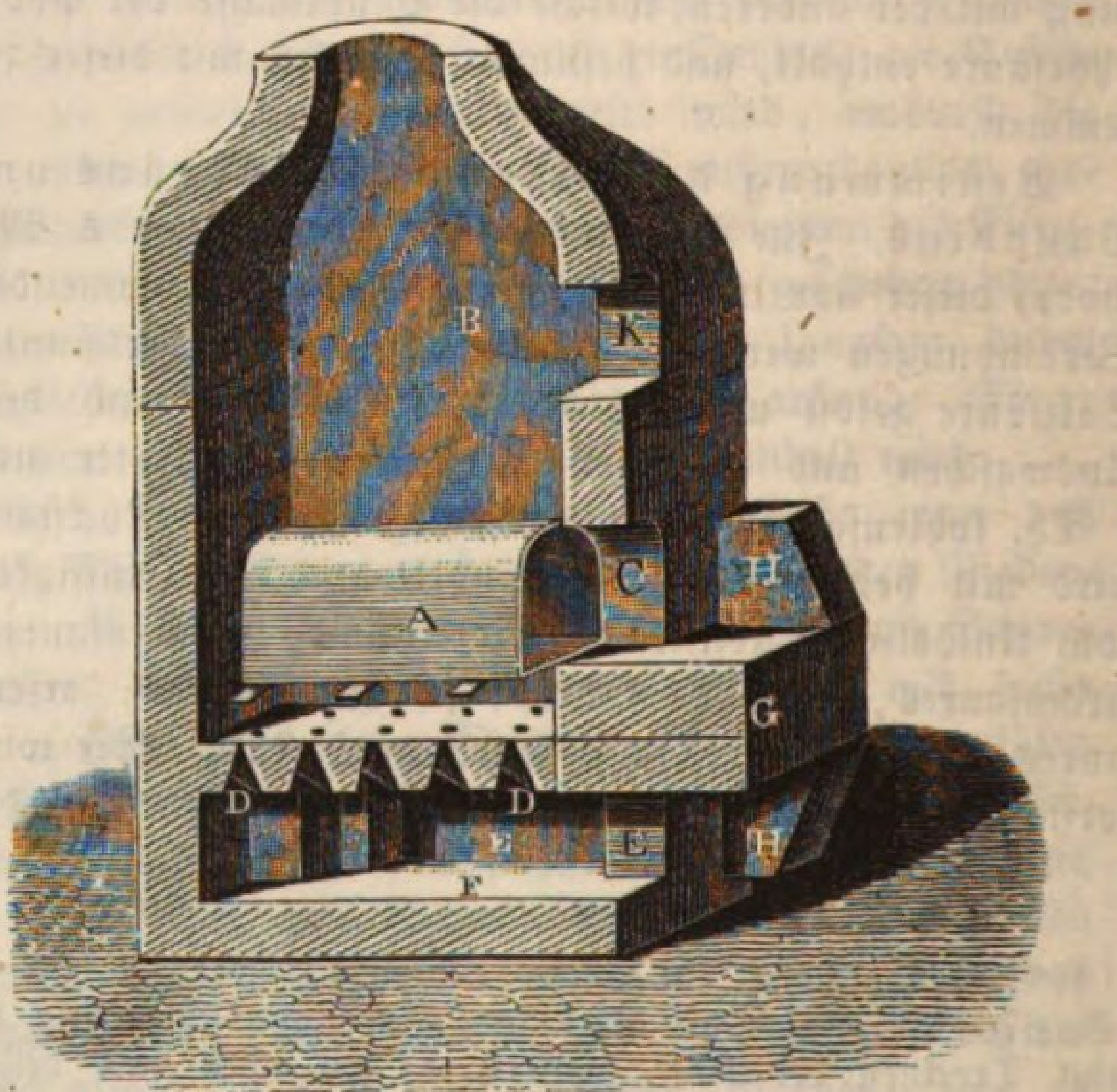
Die Emaillirung eiserner Geschirre ist weit neueren Ursprungs, sie ist erst seit etwa dreißig Jahren bekannt und ist von deutschen Fabrikanten eingeführt. Sie ist in der Technik gegenwärtig sehr vervollkommnet.

Die Gewinnung der Emaille erfordert außerordentlich viel Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit, eine genaue Kenntniß der Mischung und eine strenge Ueberwachung der Temperatur, in welcher sie geschmolzen wird. Zur Verzierung von Luxusartikeln wird die Emaille auf Goldblech gebracht; die gewöhnlichen Zifferblätter der Uhren bestehen aus Kupferblech, dem auf beiden Seiten ein Ueberzug von Emaille gegeben wird. Außer diesen beiden Metallen und dem Eisen hat man bis jetzt noch keins gefunden, welches sich mit Vortheil emailliren ließe.

Die Schönheit der Emaille ist sehr von der Reinheit der angewandten Materialien abhängig, deshalb muß bei diesen eine sehr sorgfältige Auswahl getroffen werden; namentlich schädlich ist ein Eisengehalt, der stets eine gelbliche Färbung hervorbringt. Aus diesem Grunde wird das kohlensaure Natron, welches eines der Rohmaterialien der Eisenemaille ist, nicht in Form von käuflicher calcinirter Soda angewandt, sondern es wird in chemischen Fabriken unter dem Namen Emaillesoda ein eigenes eisenfreies Präparat dargestellt, indem man die durch Krystallisation gereinigte Soda in geheizten Räumen so lange liegen läßt, bis sie durch Verwitterung ihr Krystallwasser vollständig verloren hat, wodurch also jede Verunreinigung durch Eisenoxyd verhindert wird.

Der Ofen, in welchem die Emaillen eingebrannt werden, ist stets ein Muffelofen, dessen Construction verschieden sein kann; eine der am gewöhnlichsten gebrauchten Formen ist in Fig. 551 dargestellt. Die mit dem Emaillepulver bedeckten Gegenstände werden in die

Fig. 551.



thönerne Muffel A gebracht und darin durch das umgebende Feuer erhitzt. Der Raum B wird mit Brennmaterial angefüllt, so daß das Feuer die Muffel vollständig umgiebt. Die vordere Oeffnung derselben schließt sich an den Einschnitt des Ofens bei C. Die Muffel ruht auf mehreren hervorspringenden Thonplatten. Die durchlöcherte Platte D dient als Rost. Die Luft tritt durch die Oeffnungen E und den Aschenraum F zu dem Feuer. Vor der Oeffnung der Muffel ist eine kleine Gallerie G angebracht, um die Gegenstände vorwärmen oder allmälig abkühlen lassen zu können. Die zweite Oeffnung K dient zum Einbringen des Feuermaterials. Der Ofen ist ganz aus feuerfestem Thon gefertigt und besteht gewöhnlich aus drei bis vier Stücken, welche auf

einander gesetzt und durch eiserne Bände zusammengehalten werden. Die besten Oefen dieser Art werden in Frankreich gemacht und können von Paris aus bezogen werden.

Man unterscheidet durchscheinende und undurchsichtige Emaillen; bei den ersteren sind die Substanzen, aus denen sie bestehen, in völlige Schmelzung gerathen und unterscheiden sich im Aeußern nicht von gewöhnlichem Glase, während die anderen durch die Einwirkung der Hitze zwar erweicht, aber doch nicht zusammengeflossen sind, so daß sie das Licht nicht durchlassen können. Man giebt stets zuerst einen weißen Grund aus einer undurchsichtigen Emaille, bringt auf diesem mit dem Pinsel die verschiedenen Farben an und brennt sie dann noch einmal. Die Emaille, welche den Grund bilden soll, muß daher schwerer schmelzbar sein und weniger Fluß enthalten als die Farben, welche auf den Grund aufgetragen werden. Die Undurchsichtigkeit der weißen Emaille wird gewöhnlich durch Zinnoxyd oder Knochenasche — phosphorsaurer Kalk — bedingt. Die leichte Schmelzbarkeit wird außer den oben angeführten Flußmitteln häufig durch ein Bleisilicat bewirkt. Dieses wird schon in sehr geringer Hitze flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer wasserhellen Masse, von welcher das ungelöste Zinnoxyd eingeschlossen ist. In einigen Fällen ist das Bleiglas nicht anwendbar, namentlich wenn man der Emaille die schöne rothe Farbe mittheilen will, welche ihr durch Gold gegeben werden kann. Die Farben werden stets durch Metalloxyde gebildet, z. B. grün durch Kupferoxyd und Chromoxyd, blau durch Kobalt, roth durch Gold, Eisenoxyd und sehr selten durch Kupferoxydul, gelb durch Silber oder Antimonoxyd. Diese werden in verschiedenen Verhältnissen mit den übrigen vorher schon einmal geschmolzenen Bestandtheilen der Emaille — der Fritte — gemischt und dann auf den Grund aufgeschmolzen.

Die folgenden Mischungen eignen sich sehr gut für purpur, blaue oder andere zarte Farben. Die Quantitäten der Metalloxyde müssen sich nach den Nüancen der zu erlangenden Farben richten. Die Fritte besteht aus:

3 Theilen Sand,
1 Theil Kreide und
3 Theilen calcinirtem Borax;

oder aus:

3 Theilen Krystallglas,
1 Theil calcinirtem Borax,
¼ „ salpetersaurem Natron und
1 „ antimonsaurem Kali.

Diese Composition giebt eine sehr schöne weiße Emaille, welches sich namentlich gut für blaue Farben eignet.

Die Zusammensetzung dieser Mischung kann bedeutend variirt werden. Man darf dabei aber nie die Eigenschaft außer Augen lassen, welche eine gute Emaille stets haben soll, und diese besteht darin, daß sie bei gelinder Wärme so erweicht, daß sie nach dem Erkalten eine glasige Oberfläche zeigt, ohne daß sie bei dem Schmelzen dünnflüssig werde.

Bei der Darstellung solcher Emaillen, welche undurchsichtig weiß bleiben sollen, muß man darauf achten, daß man mit vollkommen reinen Materialien operire. Sollte die Fritte indessen eine geringe Färbung zeigen, so braucht man sie manchmal deshalb nicht zu verwerfen; denn die Färbung kann aus zwei verschiedenen Ursachen entstehen, und zwar entweder durch geringe Mengen von organischen Substanzen, welche durch Staub hineingelangt sind, oder durch Spuren von Eisen, welches die meisten Bestandtheile der Fritte zu begleiten pflegt. Beide werden durch einen geringen Zusatz von Mangansuperoxyd — Braunstein — unschädlich gemacht. Dieses giebt leicht einen Theil seines Sauerstoffs ab, verbrennt die organischen Substanzen und verwandelt das Eisen in Oxyd. Das letztere ertheilt der Emaille, wenn es in sehr geringen Mengen vorkommt, fast keine Farbe. Man muß aber dabei beachten, daß man nie zu viel Mangansuperoxyd hinzufügt, denn man würde, sobald dieses in größerer Menge zugegen wäre, eine violette Emaille erhalten. Die Manganverbindungen zeigen in ihren hohen Oxydationsstufen die violette Farbe; sobald sie aber als Oxydul zugegen sind, bleibt das Glas farblos. Hierauf beruht die Anwendung des Mangansuperoxyds; wenn es mit organischen Substanzen oder Eisenoxydul zusammenkommt, so giebt es einen Theil seines Sauerstoffs ab, wird zu Oxydul reducirt und dieses geht in das farblose Glas über. Häufig ist es aber vortheilhaft, der Emaille eine etwas ins Bläuliche spielende Farbe zu geben, um dadurch einen gelblichen Ton zu verdecken. Dieses erreicht man sofort durch einen kleinen Ueberschuß des Superoxyds. Man darf dazu aber nur einen sehr reinen Braunstein anwenden; die gewöhnlichen Sorten desselben enthalten häufig 30 bis 40 Proc. Eisenoxyd und würden daher selbst dazu beitragen, die Farbe der Emaille zu verderben, statt sie zu verbessern. Bei der Anschaffung des Braunsteins sollte man sich daher von dessen Werthe überzeugen und keinen benutzen, der nicht wenigstens 90 bis 95 Proc. reines Superoxyd enthält.

Die Basis der weißen Emaille ist stets das reine Krystallglas, dem man ein gewisses Verhältniß von Zinnoxyd und Bleioxyd und unter Umständen auch noch Sand hinzufügt. Die Metalloxyde werden dargestellt, indem man Zinn und Blei in verschiedenen Verhältnissen zusammenschmilzt und die rothglühenden Metalle dann der Luft aussetzt. Sobald sie eine gewisse Temperatur erreicht haben, entzünden sie sich und verbrennen wie Zunder. Dieses geschieht am leichtesten bei einer Mischung, welche auf 100 Th. Blei 20 bis 25 Th. Zinn enthält. In dem Maße, wie die Verbrennung fortschreitet, entfernt man die Oxyde von der Oberfläche des Metalls, um dieses von Neuem dem Einflusse der Luft auszusetzen. Man fährt dann so lange damit fort, bis das ganze Metall in eine gelblich pulverförmige Masse verwandelt ist. Diese enthält aber häufig noch kleine Metallkügelchen; man thut daher wohl, das Ganze nochmals zu erhitzen, bis durchaus keine Funkenbildung mehr stattfindet, oder man schlämmt die Oxyde ab und erhitzt die schweren Metalle, welche am Boden des Schlämmgefäßes zurückbleiben, nochmals für sich. Die Verhältnisse zwischen dem Blei und Zinn variiren bedeutend, in manchen Fällen nimmt man auf 100 Th.

Blei nur 15 Th. Zinn, in anderen Fällen steigert man den Zinngehalt bis auf 40 Proc. Die Temperatur, bei welcher die Verbrennung stattfindet, richtet sich nach der Zusammensetzung der Mischung; bei einem großen Zinngehalt erfolgt sie schwieriger, als wenn das Blei bedeutend vorwaltend ist.

Man erhält eine sehr schöne weiße Emaille, wenn man 2 Th. Zinn mit 1 Th. Blei zusammen calcinirt und dann 1 Th. der Oxyde mit 2 Th. feingepulvertem Krystallglas und einer sehr geringen Menge Braunstein in einem Tiegel zusammenschmilzt. Sobald die Masse vollkommen flüssig geworden ist, gießt man die glasige Substanz in kaltes Wasser. Sie wird darauf getrocknet und nochmals geschmolzen. Die Schmelzung und das Ausgießen werden drei bis vier Mal wiederholt, um die vollständige Verbindung der einzelnen Theile zu befördern. Der Tiegel muß während der Schmelzung bedeckt gehalten werden, damit die Masse nicht durch den Rauch oder die Kohle verunreinigt werde.

Manchmal wendet man das antimonsaure Kali oder Natron an. Man darf dieses aber nie mit einem bleihaltigen Glase zusammenbringen, da sonst nur eine unansehnliche Emaille erhalten werden würde. Es eignet sich aber sehr gut in Verbindung mit Krystallglas zu einer Emaille. Man nimmt dann 3 Th. Glas, 1 Th. antimonsaures Kali, mischt beide sorgfältig zusammen und schmilzt sie auf gewöhnliche Weise.

Die weiße Farbe der Emaille hängt von dem Gehalt an Zinnoxyd ab; soll diese mehr hervortreten, so vermehrt man die Menge des Zinns. Die Schmelzbarkeit wird durch eine geringere Menge Sand erleichtert; man nimmt daher häufig eine Mischung von 100 Th. Oxyd, 60 Th. Sand und 25 Th. Kochsalz.

Für feine Emaillen gebraucht man nicht den Sand unmittelbar, sondern calcinirt ihn vorher mit einem Viertel seines Gewichts Kochsalz; dieses wird darauf mit eben so viel Mennige, als man Salz gebraucht hatte, gemischt und allmälig erhitzt. Man erhält so eine weiße, halbgeschmolzene, poröse Masse, welche man pulvert und bei der Darstellung der Emaille statt des Sandes anwendet. Für eine leicht schmelzbare Emaille wendet man dann auf 100 Th. des Oxyds nur 50 Th. von dem so präparirten Sande an.

Als Basis für die farbigen Emaillen können nach Clouet auch folgende Mischungen dienen: 3 Th. Sand, 1 Th. Kreide, 3 Th. calcinirter Borax geben eine Masse, welche sich sehr gut für purpur, blaue und andere zarte Farben eignet. 3 Th. Krystallglas, 1 Th. calcinirter Borax, $^1/_4$ Th. salpetersaures Natron, 1 Th. Antimonoxyd geben eine weiße Fritte, welche ebenfalls zu purpurrothen, namentlich zu blauen Emaillen gebraucht werden kann.

60 Th. Sand, 30 Th. Alaun, 35 Th. Kochsalz und 100 Th. Mennige oder Glätte geben eine gute weiße Emaille, welche selbst ein starkes Feuer aushält. Der Sand, welcher zu dieser Emaille gebraucht wird, darf nicht aus reiner Kieselerde bestehen, sondern muß eine gewisse Quantität Talk enthalten. Die Auswahl des Sandes ist dabei sehr wichtig. Man kann sich im Allgemeinen desselben Sandes bedienen, welchen die Töpfer zur Darstellung der Fayence gebrauchen.

Die gefärbten Emaillen werden entweder auf eine weiße Grundlage, welche vorher schon auf dem Metalle befestigt war, aufgetragen, oder man bringt sie unmittelbar auf den zu verzierenden Gegenstand. Im ersteren Falle wählt man als Basis stets eine schwerflüssige Verbindung, welche in der Hitze, die zur Schmelzung der farbigen Flüsse erforderlich ist, nur erweicht. Wenn man aber die farbigen Emaillen unmittelbar auf das Metall bringt, so erhitzt man dieses verhältnißmäßig nur gelinde.

Bei der Zusammensetzung der farbigen Flüsse hat man namentlich darauf zu achten, daß das Blei und das Zinn vollkommen rein sei und kein Kupfer und Antimon enthalte, weil diese die Schönheit der Farben verringern würden. Eisen ist weniger schädlich.

Farbige Emaillen. Die sämmtlichen Farben werden, wie wir schon oben angeführt haben, durch Metalloxyde gebildet. Sie widerstehen der Einwirkung der Hitze mehr oder weniger, je nach der Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den Metallen. Lassen diese den Sauerstoff leicht fahren, so ist auch die Farbe der Emaille in der Hitze vergänglich.

Purpur. Die Farbe dieser Emaille wird durch Gold gebildet. Man wandte dasselbe schon lange zum Färben des Glases an und gebrauchte dazu, namentlich früher, den Goldpurpur des Cassius, welchen man erhielt, indem man eine Lösung von Goldchlorid mit Zinnsalz fällte und den Niederschlag mit Wasser auswusch. In neuerer Zeit hat man jedoch gefunden, daß das Goldoxyd oder das Goldchlorid dieselbe Farbe liefern. Eine sehr geringe Menge Gold ist hinreichend, um eine große Quantität Glas zu färben.

Das Goldpräparat darf nie mit einer Emaille, welche Blei oder Zinn enthält, gemischt werden. Man wählt dazu stets eine Fritte aus Krystallglas, Borax, Salpeter oder eine solche, die aus 3 Th. Quarzsand, 1 Th. Kreide und 3 Th. calcinirtem Borax besteht. Die Menge des zuzusetzenden Goldes richtet sich stets nach der Tiefe der Farbe, welche man zu erlangen wünscht; man kann daher keine genauen Angaben darüber machen. Die Goldfarbe verträgt keine hohe Temperatur.

Roth. Es giebt kein metallisches Oxyd, welches direct eine rothe Schmelzfarbe giebt. Die rothe Färbung wird erhalten, indem man den Ingredienzien ein schwer schmelzbares Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde zusetzt; beim Aufbrennen muß dann aber die Temperatur sorgfältig regulirt werden, damit nicht in allzu starker Hitze eine Eisenoxydsilicatbildung stattfinde, die die Farbe zerstören würde. Das Eisenoxydthonerdegemenge wird auf folgende Weise dargestellt. 2 bis $2^1/_2$ Th. Eisenvitriol und 1 Th. schwefelsaure Thonerde werden gelinde zusammen erwärmt, um zuerst alles Krystallwasser auszutreiben. Die Hitze wird dann gesteigert, bis die Mischung vollkommen roth geworden ist. Die letzte Operation wird, wenn man im Großen arbeitet, in einem Flammofen vorgenommen. Man unterhält die Hitze so lange, bis die Mischung eine ganz gleichmäßige Farbe angenommen hat. Man überzeugt sich von der Tiefe der Farbe von Zeit zu Zeit, indem man eine kleine Probe herausnimmt und sie abkühlen läßt.

Dieses ist durchaus erforderlich, da die Masse, so lange sie heiß ist, schwarz erscheint. Das Eisenoxyd giebt auf die Weise eine recht gute rothe Farbe; man darf aber bei der Zubereitung die Hitze nicht zu hoch steigern, da das Oxyd einen Theil seines Sauerstoffs verliert und in Oxydulorxyd verwandelt wird, welches später der Emaille eine schwarze oder grüne Farbe ertheilen würde.

Die Farbe der Emaille richtet sich nach dem Thonerdegehalt, welchen man dem Eisenoxyd beimischte. 3 Th. Alaun auf 1 Th. Eisenvitriol giebt eine Nüance, welche der Fleischfarbe gleichkommt. Die Fritte, mit welcher die Eisenfarbe gemischt wird, besteht aus Alaun, Mennige, Kochsalz und talkhaltigem Sande. Man wendet solche Mischungsverhältnisse an, daß die Fritte hinreichend schmelzbar ist, und vermischt dann 2 bis 3 Th. davon mit 1 Th. Farbe. Man nimmt gewöhnlich auf 1 Th. Farbe 3 Th. Flußmittel; dieses verändert sich indessen je nach der Nüance der Farbe. Wenn man das rothe Eisenoxyd für sich mit der Fritte mischt und schmilzt, so erhält man eine fast schwarze Verbindung, die in dünnen Lagen gelb erscheint. In dem oben angeführten Processe wird das Eisenoxyd durch die schmelzenden Bestandtheile der Emaille nicht gelöst, sondern bleibt als solches in dem Glase; denn würde eine Lösung des Eisenoxyds erfolgen, so würde die Farbe, statt roth, gelb oder schwarz werden.

Gelb. Obgleich man diese Farbe direct darstellen kann, so zieht man doch häufig vor, sie auf dieselbe Weise, wie das Roth, aus Eisenoxyd zu gewinnen, indem man nämlich Metalloxyde anwendet, deren Schmelzung durch einen Zusatz von Thonerde oder anderen Metalloxyden verhindert wird.

Für eine gute gelbe Farbe mischt man 1 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Bleiweiß, 1 Th. Alaun und 1 Th. Salmiak; manchmal steigert man die Menge des Bleiweiß aber auf 2 bis 3 Th. Die Substanzen werden gepulvert, gut gemischt und in einem Gefäße über dem Feuer so lange erwärmt, bis der Salmiak sublimirt ist und das Ganze eine schöne gelbe Farbe angenommen hat.

Mit einer geringen Menge Eisenoxyd und Anwendung einer hohen Temperatur erhält man ebenfalls eine gelbe Farbe, deren Intensität sich je nach der Menge des Eisenoxyds richtet.

Die Mischung, welche Antimon- und Bleioxyd enthält, erfordert nicht viel Fritte. Man wendet gewöhnlich gleiche Gewichtstheile oder die doppelte Menge Flußmittel an. Die Fritte besteht aus Sand, Bleioxyd und Borax, ohne Kochsalz oder Salpeter.

Eine gute gelbe Farbe läßt sich mit Silber und seinen Verbindungen darstellen. Man trägt zu dem Zweck eine geringe Menge Silberoxyd auf die schon einmal schwach gebrannte Emaille auf und unterwirft es dann einer gelinden Hitze. Nach dem Abkühlen wird man finden, daß an der Stelle, welche man mit dem Oxyd bemalt hatte, ein Theil des Silbers metallisch reducirt ist. Man schabt dieses ab, die darunter liegende Emaille hat dann eine schöne gelbe Farbe.

Grün. Die grünen Farben können durch Vermischung von Blau und Gelb dargestellt werden; dieses geschieht indessen selten, da man die Farbe leicht mit Kupfer- oder Chromoxyd direct erhalten kann.

Das Kupferoxyd ertheilt der Emaille eine schöne dunkelgrüne Farbe; das Oxydul färbt zwar sehr schön roth, allein die Verbindung desselben mit den übrigen Bestandtheilen des Glases ist so vergänglich, daß sie ein mehrmaliges Umschmelzen nicht vertragen kann; diese kann daher nicht als Emaille gebraucht werden. Auf 4 Pfd. Fritte nimmt man 2 Unzen Kupferoxyd, fügt eine geringe Menge Eisenoxyd hinzu und erhält so eine schöne Emaille. Das Chromoxyd wird auf dieselbe Weise wie das Kupferoxyd angewandt.

Blau. Diese Farbe wird stets durch Kobaltverbindungen dargestellt. Man wählt dazu entweder das Oxyd, welches theils rein, theils mit anderen Substanzen vermischt, unter dem Namen Zaffer oder Smalte im Handel vorkommt. Das reine Präparat ist jedoch stets vorzuziehen. Man mischt es mit einer Fritte, welche entweder wenig oder gar kein Blei enthält, da eine große Quantität Bleioxyd die Schönheit der blauen Farbe verhindert.

Schwarz. Die schwarzen Emaillen werden dargestellt, indem man eine so große Menge Metalloxyd zu der Mischung fügt, daß die Farbe derselben so dunkel wird, daß sie schwarz erscheint. Man erreicht dieses häufig, indem man Braunstein, Kupferoxyd und Kobaltoxyd zusammen mischt und diese einschmilzt. Die Mischung der grünen, violetten und blauen Farben wird dann von Schwarz nicht zu unterscheiden sein. Nach Clouet erhält man schwarze Emaille, wenn man leicht schmelzbaren Thon mit einem Drittel seines Gewichts Eisenoxydul mischt und dieses einer nicht zu starken Hitze aussetzt.

Violett. Die violette Farbe liefert, wie schon angeführt ist, das Mangansuperoxyd. Man hat bei dem Zusammenschmelzen namentlich darauf zu achten, daß die Masse nicht mit organischen Substanzen, als Rauch oder Kohlenstaub, zusammenkommt, da diese die Farbe zerstören würden. Die Tiefe derselben richtet sich ganz nach der Menge des Oxyds; man kann dadurch Nüancen erhalten, welche vom hellsten Violett bis Schwarz variiren.

Eine der wichtigsten Verwendungen der Kunst des Emaillirens geschieht in der Fabrikation der Zifferblätter der Uhren. Das dabei angewandte Verfahren ist folgendes. Bei einigermaßen großen Blättern legt man eine gröblich gepulverte, mit Wasser angerührte weiße Emaille auf beide Seiten des Blattes, läßt sie antrocknen und setzt das Ganze eine Zeit lang in die Muffel des geheizten Brennofens. Die Oeffnung der letzteren wird verschlossen und nur von Zeit zu Zeit geöffnet, um die schmelzende Masse zu beobachten. Sobald man bemerkt, daß die Gegenstände eine hinreichende Hitze erlangt haben, nimmt man sie aus dem Feuer und läßt sie allmälig erkalten. Man findet dann gewöhnlich, daß an der Oberfläche einzelne kleine Bläschen oder farbige Stellen erschienen sind. Diese werden durch Abschleifen mit feinem Sande entfernt und die Emaille nochmals so weit erwärmt, daß sie gerade oberflächlich anfängt zu schmelzen; sie erscheint dann nach dem Erkalten mit dem ihr eigenthümlichen schönen Glanze. Der Kreis

des Zifferblattes wird dann mit einer Theilmaschine in Stunden und Minuten getheilt, diese mittelst eines Pinsels in schwarzer Emaillefarbe, die mit Lavendelöl angerieben ist, darauf bezeichnet und endlich bei gelinder Hitze eingebrannt. Kleine Zifferblätter, wie überhaupt alle kleineren Gegenstände werden nur auf einer Seite emaillirt und dabei im Wesentlichen auf dieselbe Weise verfahren.

Bei dem Emailliren von Luxusartikeln, wo das Glas nur einen Theil der Oberfläche bedecken soll, gravirt man mit dem Stichel eine etwas vertiefte Stelle, welche die Emaille aufnehmen soll, auf dem Metalle aus und erweitert sie mit passenden Instrumenten. Die vertiefte Stelle wird so rauh als möglich gearbeitet, um der Emaille nach dem Erkalten einen Anhalt zu geben. Die Platte wird darauf gründlich gereinigt, die Vertiefungen entweder mit weißer oder farbiger Emaille ausgefüllt und dann in dem Ofen erhitzt. Manchmal bildet man mit einem stählernen Stempel Vertiefungen in einem Goldbleche und füllt diese dann mit Emaille aus, um das Graviren zu umgehen.

Die eisernen emaillirten Kessel und Geräthschaften werden jetzt in einem großartigen Maßstabe fabricirt und werden allmälig immer mehr die übrigen Gefäße, welche sich im Küchengebrauche finden, verdrängen, da sie für billigen Preis zu erhalten sind und sich durch Dauerhaftigkeit auszeichnen. Emaillirte eiserne Röhren sind ohne Zweifel das beste Material für Wasserleitungen und sollten immer mehr eingeführt werden, da die Bleiröhren, welche noch allzu häufig dazu gebraucht werden, oft Anlaß zu Krankheiten und selbst zu Vergiftungen geben. Das Emailliren geschieht auf verschiedene Weise. Von Paris*) ist in England ein Patent für folgende Methode genommen. Er reinigt die eisernen Gegenstände zuerst gründlich durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure und sorgfältiges Waschen, trocknet sie, bestreicht sie dann mit einer Lösung von arabischem Gummi und vertheilt mittelst eines feinen Siebes eine Schicht von fein gepulvertem Glase oder Emaille darüber. Der Gegenstand wird dann in einen auf 100 bis 150° geheizten Raum gebracht, um alles Wasser zu entfernen, und kommt von dort in einen anderen Ofen, in welchem er bis zur Dunkelrothgluth erhitzt wird. Die glasige Masse wird dann schmelzen und die Oberfläche des Gefäßes ganz gleichmäßig bedecken. Man beobachtet sie von Zeit zu Zeit und bringt die Gefäße, sobald die Masse ganz gleichmäßig geworden ist, in den dritten Ofen und läßt sie dort allmälig erkalten. Wenn der Ueberzug nicht tadellos ausfällt, so wiederholt man die ganze Behandlung von Neuem. Die Glasmischung besteht aus folgenden Substanzen: 130 Th. gepulvertes Krystallglas, $20\frac{1}{2}$ Th. kohlensaures Natron und 12 Th. Borsäure. Diese werden innig gemischt, in einem Tiegel zusammen geschmolzen, ausgegossen und durch Stampfen und Mahlen in ein zartes Pulver verwandelt.

Diese Mischung liefert eine durchsichtige Glasur und wird namentlich angewandt, um Eisen gegen das Rosten zu schützen. Das so emaillirte Eisen nennt der Erfinder fer contre-oxydé. Es bewährt sich in der Anwendung ganz vortrefflich, überall da, wo das Eisen den zerstörenden Einflüssen von oxydirenden Agentien ausgesetzt ist, so beispielsweise im Laboratorium der Münze in Paris, wo der Apparat, auf welchem die Goldproben mit Salpetersäure gekocht werden, der also dem steten Einfluß der salpetrigen Säure ausgesetzt ist, aus solchem emaillirten Eisenblech hergestellt ist.

Nach neueren Berichten kann man das Verfahren auch anwenden, um schmiedeeiserne Gegenstände mit anderen Metallen zu verzieren, indem man dünne Metallfolien oder Metallpulver in die Glasmasse einschmilzt*).

Der Erfinder bezeichnet dieses Verfahren als glasigmetallische Plattirung — plaqué vitro-métallique. Nachdem die Emaille auf der Oberfläche des Gegenstandes eingebrannt ist, bestreicht man sie mit Gummiwasser, legt eine Folie von Silber, Gold, Kupfer oder Platin darauf, befestigt sie mittelst eines Tupfballens und erhitzt dann so lange, bis die Emaille erweicht und mit dem Metalle zusammensintert.

Die andere Methode des Emaillirens ist nicht so einfach, wie diese. Sie scheint indeß dauerhaftere Ueberzüge zu geben. Sie wird von Karmarsch und Heeren folgendermaßen beschrieben.

Die Hauptschwierigkeit des Emaillirens liegt in dem Umstande, daß sich alle Metalle, so auch das Gußeisen, bei Temperaturveränderungen weit stärker ausdehnen und zusammenziehen, als glasartige Körper, daß daher bei raschem Temperaturwechsel die Glasur leicht abspringt. Es ist nun gelungen, diesem auf den ersten Blick sehr wesentlich erscheinenden Uebelstande dadurch zu begegnen, daß man dem Eisen zwei Ueberzüge giebt, deren ersterer, die Grundmasse, beim Aufschmelzen nicht vollkommen flüssig wird, sondern eine teigige Consistenz und einige Porosität und daher auch einen gewissen Grad von Nachgiebigkeit bei dem Ausdehnen des Eisens behält; deren zweiter aber, die Deckmasse, zur vollkommenen Schmelzung kommt und der Emaillirung die erforderliche glatte, weiße Oberfläche ertheilt.

Grund- und Deckmasse werden einzeln und zwar folgendermaßen bereitet:

a) Grundmasse. Es wird zu ihrer Darstellung zuvörderst eine Glasmasse durch Zusammenschmelzen von Quarzmehl mit Borax und Feldspath bereitet; das erstere (welches übrigens auch im Handel zu beziehen ist) wird aus Feuersteinen oder dem gemeinen Quarz, auch wohl aus Sand gewonnen, indem man dieselben in einem Glühofen zum starken Glühen bringt, sodann in kaltes Wasser wirft, um sie mürbe zu machen, und hierauf auf der Glasurmühle zum feinsten Pulver mahlt. Dasselbe geschieht mit dem Feldspath. Der Borax wird im gewöhnlichen krystallisirten Zustande angewandt.

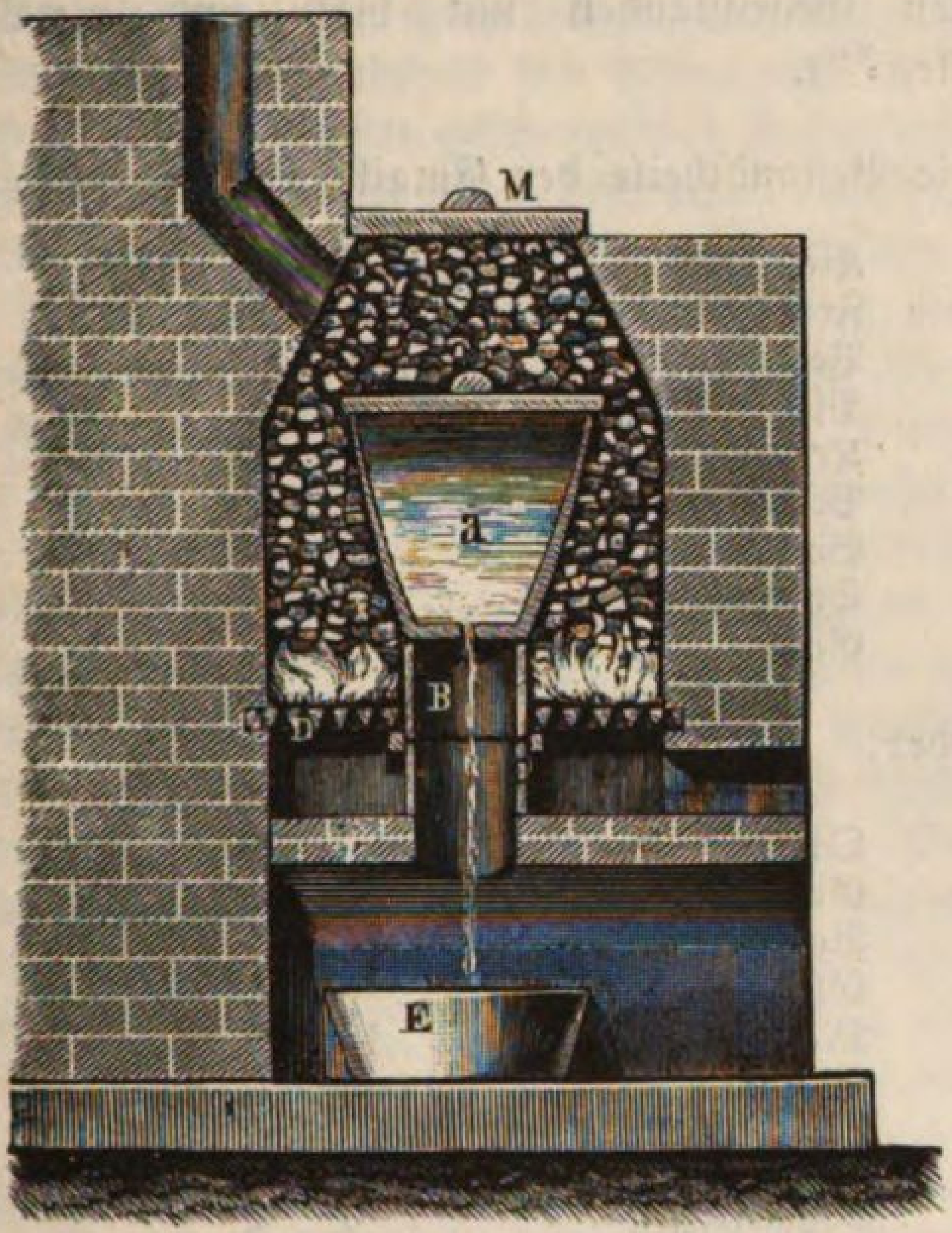
Die Schmelzung wird in einem großen hessischen Tiegel vorgenommen, dessen Boden zum Abfluß der Masse durchlöchert ist. Fig. 552 zeigt die Einrichtung eines solchen Ofens im verticalen Durchschnitt. *A* der Tiegel, *B* ein durchlöcherter Untersatz, der auf dem

*) Polyt. Journ. 113, 391 u. 116, 360.

*) Polyt. Journ. 138, 416.

Halse einer Scheidewand C steht, D der Rost, durch dessen Mitte dieser Hals hindurchreicht, E ein Gefäß zur Aufnahme der abtropfenden Glasmasse. Der Ofen

Fig. 552.



ist rund, aus feuerfesten Steinen gebaut, hat aber oben eine große Oeffnung zum Einsetzen des Tiegels, die während der Schmelzung mit einer mit Thon ausgefütterten Platte M geschlossen ist. Das Loch des Tiegels wird mit etwas angefeuchtetem Quarzmehl bestrichen, damit die Masse zum vollständigen Fluß und zur gleichförmigen Mischung komme, bevor sie abfließt. Ist bei langsam gesteigerter Hitze nach Verlauf von etwa 1½ Stunden die Masse geschmolzen, so öffnet man von unten mit einem spitzen Eisen die Tiegelöffnung, läßt den Inhalt in ein Gefäß mit kaltem Wasser, um ihn abzuschrecken und zum Mahlen vorzubereiten, abfließen, verschließt die Oeffnung wieder, beginnt eine neue Schmelzung u. s. w.

Die so erhaltene Masse wird getrocknet, vorläufig durch Stampfen zerkleinert und mit dem sogleich anzugebenden Zusatz auf der Glasurmühle fein gemahlen.

Unter den vielfältigen Zusammensetzungen der Grundmasse sind folgende empfehlenswerth:

30 Gewichtstheile Quarzmehl,
16½ „ Borax,
3 „ Bleiweiß.

Diese geschmolzen liefern etwa 39 Th. Masse, welche mit 9 Th. Quarz und der nöthigen Menge Wasser fein gemahlen und mit 8⅔ Th. geschlämmtem Pfeifenthon und ½ Th. Magnesia alba innig gemischt werden. Oder

30 Theile Quarzmehl,
30 „ feingemahlener Feldspath,
25 „ Borax,

nach dem Schmelzen mit

10¾ Theilen Thon,
6 „ Feldspath,
1¾ „ Magnesia alba

gemischt. Die in diese Zusammensetzung eingehenden Zusätze von Thon, Feldspath u. s. w. dienen dazu, der Grundmasse die teigige halbgeschmolzene Beschaffenheit zu geben.

b) Deckmasse. Dieselbe kommt im Wesentlichen mit der Grundmasse überein, unterscheidet sich aber einmal durch einen bedeutenden Zusatz von Zinnoxyd, sowie ferner dadurch, daß ihr kein Zusatz von Thon gegeben wird. Unter den vielen Zusammensetzungen wählen wir die folgenden zwei aus, deren eine mit, die andere ohne Bleigehalt, indem wir bemerken, daß ein so kleiner Bleigehalt als völlig unschädlich zu betrachten ist:

37½ Theile Quarzmehl,
27½ „ Borax,
30 „ Zinnoxyd,
15 „ kohlensaures Natron,
10 „ Salpeter,
5 „ Magnesia alba

geben nach dem Schmelzen 92 Th. Emaille.

Da dieselbe durch den starken Gehalt an Zinnoxyd sehr theuer zu stehen kommt, so wird die Menge dieses kostbaren Ingredienzes oft bedeutend verringert, welches dann allerdings eine weniger rein weiße Farbe zur Folge hat. Eine bleihaltige Emaille wird durch folgende Zusammensetzung erhalten:

37½ Theile Quarzmehl,
24 „ Borax,
25 „ Zinnoxyd,
15 „ Bleiweiß,
10¼ „ kohlensaures Natron,
10 „ Salpeter,
5 „ Magnesia alba.

Die Schmelzung geschieht ganz so, wie bei der Grundmasse beschrieben worden, wird aber, falls die abgelaufene Masse noch blasig sein sollte, nochmals wiederholt.

Die nach der einen oder anderen dieser Vorschriften gewonnene und abgeschreckte Emaille wird sodann mit

6⅛ Theil Quarzmehl,
3⅔ „ Zinnoxyd,
⅔ „ kohlensaurem Natron,
¾ „ Magnesia alba

mit Wasser in der Glasurmühle zu einem unfühlbar feinen Schlamme gemahlen.

Hinsichtlich der zum Emailliren sich am besten eignenden Eisensorte wird behauptet, daß weißes, mit Holzkohlen erblasenes Roheisen den Vorzug verdiene. Es werden aber in England, wo nur Kohkseisen vorkommt, emaillirte Kochgeschirre in einer Vollkommenheit angefertigt, die nichts zu wünschen übrig läßt. Es ist wichtig, daß die zu emaillirenden Stücke überall möglichst gleiche Dicke und nicht zu bedeutende Größe besitzen, weil mit zunehmender Größe die Schwierigkeit, das Stück in allen Theilen gleichmäßig stark zu erhitzen, in hohem Grade wächst.

Man fängt damit an, die Oberfläche durch Beizen mit verdünnter Schwefelsäure, aus etwa 24 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure gemischt, vollkommen von allem anhängenden Oxyd und Sand zu reinigen. Nach zwölfstündigem Liegen in der Beize werden die Geschirre im Innern oder da, wo die Emaille aufgetragen werden soll, mit feinem, recht scharfem Sande so lange gescheuert, bis sie eine rein metallische Oberfläche besitzen, dann mit Hülfe einer Bürste zuerst mit kaltem, dann

mit kochend heißem Wasser ausgespült, worauf sie augenblicklich trocknen.

Es folgt nun das Auftragen der Grundmasse. Zu dem Ende wird die, wie oben beschrieben, durch Mahlen mit dem angegebenen Zusatze erhaltene Masse mit Wasser bis zur Consistenz von fettem Milchrahm angemacht, das Geschirr in einem Wärmeofen auf etwa 60 bis 70° erwärmt und nun einige Löffel voll von der Masse hineingegossen, diese überall so gleichmäßig wie möglich vertheilt und der Ueberschuß der Masse wieder ausgegossen. Nachdem auf solche Art die Wände mit einer dünnen Lage der Glasur bedeckt sind, stellt man sie zum Trocknen in einen Ofen, worin sie erst bei gelinder, dann bei steigender Hitze scharf getrocknet werden.

Zum Einbrennen dient ein Muffelofen, dessen Einrichtung mit dem oben beschriebenen übereinstimmt, nur daß er, je nach dem Umfange der Fabrikation, eine solche Größe erhält, daß er eine größere Anzahl von Geschirren faßt, wobei jedoch zu bemerken, daß es der vorzunehmenden Manipulation wegen unbequem ist, sehr viele Geschirre gleichzeitig im Ofen zu haben. Die erforderliche Temperatur ist die hellrothe Glühhitze, bei welcher innerhalb 15 bis 20 Minuten der Ueberzug so weit gefrittet sein muß, daß er nach dem Erkalten, mit dem Finger gerieben, nicht im Geringsten abfärbt.

Die Geschirre müssen während des Einbrennens mehrmals umgewendet und auf verschiedene Seiten gelegt werden, um jedes Abfließen des Ueberzuges zu verhindern, was übrigens bei der nur teigigen Consistenz nicht leicht möglich ist. Die Thür der Muffel muß nur bei dem Ausnehmen und Einsetzen der Geschirre geöffnet werden, sonst aber stets geschlossen bleiben; zum Wenden der Geschirre befindet sich in der Mitte der Thür ein schmaler Schlitz, durch welchen der Arbeiter eine Art Gabel steckt und mit ihr die Geschirre an den Henkeln faßt.

Das Auftragen und Einbrennen der Deckmasse geschieht ganz in derselben Art, nur muß dabei mit größter Sorgfalt verfahren werden. Nur durch lange Uebung und Erfahrung erlangen die Arbeiter die Geschicklichkeit, eine recht schöne Glasur hervorzubringen.

Kennzeichen einer guten Emaillirung sind: 1) eine ganz ebene, glatte, nicht rauhe oder runzlige Oberfläche; 2) eine reine weiße Farbe; 3) Abwesenheit feiner Sprünge, Haarrisse.

Eine eigenthümliche Anwendung der Emaillirung auf Eisen wird bei den Siederöhren der Locomotiven gemacht. Solche, äußerlich mit einer hellgrauen Emaille überzogene Röhren haben den großen Vortheil, daß sich an ihnen nicht leicht Pfannenstein ansetzt; sie werden sehr vollkommen in England angefertigt*).

Pleischl giebt folgende Vorschriften zum Ueberziehen von Eisen, Eisenblech und allen daraus gefertigten Gegenständen mit blei- und metallfreien Emaillen**).

Die Bestandtheile der Emaille bestehen aus:

Kieselerde	30—50	Theile,
Feuerstein	10—20	"
Porzellanerde	10—20	"
Pfeifenthon	8—16	"
Kreide	6—10	"
Porzellanmehl	5—15	"
Borsäure	20—40	"
Salpeter	6—10	"
Gips	2— 6	"

Oder:

Quarz	30—50	Theile,
Granit	20—30	"
Borax	10—20	"
Glas	6—10	"
Magnesia	10—15	"
Feldspath	5—20	"
Emaillirsoda	10—20	"
Kalk	5—15	"
Schwerspath	2— 8	"
Flußspath	3—10	"

Jeder einzelne Bestandtheil wird für sich auf das Feinste gepulvert, dann werden alle auf das Innigste gemengt und zu Emaille geschmolzen. Diese wird wieder fein gemahlen, aufgetragen und eingebrannt. Das angegebene Verhältniß der einzelnen Bestandtheile der Emaille ist ein veränderliches und wird von der Beschaffenheit des Metalls bedingt, das einzuhaltende Verhältniß muß daher erst durch Versuche bestimmt werden, es liegt aber jedenfalls innerhalb der angegebenen Grenzen. Hinsichtlich des Verfahrens ist zu bemerken: Die Glasur ist dünn aufzutragen. Das Geschirr ist möglichst langsam abzukühlen, da durch rasche Abkühlung eine ungleichmäßige Zusammenziehung erfolgt, die oft ein Abspringen der Glasur zur Folge hat.

---

*) Karmarsch und Heeren, Wörterbuch I, 719 und Dingler's polyt. Journ. 133, 256.

**) Polyt. Journ. 147, 237.

Stohmann.

Essigsäure.

Essigsäure. — Geschichtliches. Die Essigsäure ist der wesentlichste Bestandtheil des Essigs und in dieser Form ist sie seit den ältesten geschichtlichen Zeiten bekannt. Der Essig wird bereits im alten Testamente erwähnt und viele alte Völkerschaften wußten, daß Fruchtsäfte, vorzüglich Traubensaft, nach längerer Berührung mit der Luft sauer werden und daß diese Flüssigkeit ein Lösungsmittel für manche Steine und Metalle sei, sowie daß sie, auf manche Steine gegossen, ein Aufbrausen verursache. Die Alchymisten beschäftigten sich vielfach mit dem Essig, Geber lehrte ihn im 8. Jahrhundert durch Destillation zu reinigen. Basilius Valentinus concentrirte ihn (im 15. Jahrhundert) durch fractionirte Destillation, indem er den ersten Theil des Destillats als schwächer wie den letzten erkannte. Die Gewinnung des concentrirten Essigs durch Erhitzen von Grünspan war schon vor Basilius Valentinus bekannt. Stahl verstärkte (1723) den Essig, indem er ihn gefrieren ließ, die flüssige Säure von dem Eis trennte, erstere mit Potasche neutralisirte und dann nach dem Verdampfen der Salzlösung mit Schwefelsäure destillirte; es ist dies im Wesentlichen noch dieselbe Methode, deren man sich heute bedient, um reine Essigsäure zu erhalten. Lowitz erhielt zuerst 1788 die reine krystallisirte Essigsäure durch wiederholte Destillation der concentrirten Säure.

Die Gewinnung der Essigsäure durch trockne Destillation des Holzes und anderer organischer Substanzen ist lange bekannt und wurde von den älteren Alchymisten ausgeführt. Man hielt jedoch die bei der Destillation vom Zucker, Gummi, Manna gewonnene Säure für verschieden von der bei der Destillation des Holzes sich bildenden und bezeichnete diese als brenzliche Essigsäure oder Holzsäure, während jene brenzliche Schleimsäure genannt wurde, bis Fourcroy und Vauquelin die Identität beider nachwiesen.

Vorkommen. Die Essigsäure findet sich theils frei, meist aber als Kalk oder Alkalisalz in den Säften vieler verschiedener Pflanzen und läßt sich theils durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasser, theils durch Destillation unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure nachweisen. Manche destillirte Wasser der Officinen enthalten daher Essigsäure. Sie ist nachgewiesen im Mineralwasser von Brückenau, doch kann sie dort wohl nur als Zersetzungsproduct organischer Substanzen auftreten. Die Essigsäure ist ein constanter Bestandtheil der Fleischflüssigkeit beim Menschen und einigen Säugethieren und des Schweißes. Außerdem findet sie sich fast stets in gährenden oder faulenden organischen Stoffen.

Bildung. Erhitzt man Cellulose, Lignin, Stärkemehl, Zucker, Gummi oder eine Reihe anderer organischer stickstofffreier Verbindungen, die ohne Zersetzung nicht flüchtig sind, in Destillationsapparaten bei möglichstem Abschluß der Luft bis nahe zum Glühen, so tritt eine Spaltung der Bestandtheile derselben ein; es bleibt ein kohlereicher Rückstand, während eine wäßrige Flüssigkeit übergeht. Dieses Destillat enthält neben verschiedenen sogenannten brenzlichen Oelen stets Essigsäure.

Alkoholdampf in Berührung mit Platinschwamm und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft wird in Essigsäure verwandelt. Dieselbe Umwandlung erleidet der verdünnte Alkohol in Berührung mit einem Ferment und Luft, und zwar um so rascher, in je größeren Oberflächen er der Luft ausgesetzt wird.

Essigsäure bildet sich bei der Fäulniß organischer Körper, wie Casein, Fibrin, Albumin, Hefe und auch bei der Gährung, so bei der mancher Flechten, doch ist bislang nicht nachgewiesen, ob in letzterem Falle die Essigsäure nicht ein secundäres Product aus der Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure sei. Sie bildet sich ferner, wenn man dieselben stickstoffhaltigen Stoffe oder Oelsäure, Terpentinöl ꝛc., mit oxydirenden Körpern, wie Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure, Salpetersäure, Uebermangansäure, erhitzt, und findet sich dann neben anderen Gliedern der Fettsäurereihe in den Destillationsproducten. Zucker mit starker Kalilauge erhitzt liefert essigsaures, ameisensaures und oxalsaures Kali; Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure geben bei gelindem Erhitzen mit Natronkalk essigsaure und oxalsaure Salze. Kurz, die Essigsäure ist eines der Endproducte, in welche die verschiedenartigsten organischen Stoffe durch oxydirende Einflüsse zerfallen. Cyanäthyl zerlegt sich beim Kochen mit Alkali in essigsaures Salz und Ammoniak.

Von allen diesen Bildungsarten sind nur die zuerst genannten technisch zur Darstellung der Säure zu verwenden, und zwar gewinnt man sie dabei stets in verdünnter Form und mit mehr oder weniger fremden Stoffen vermischt oder verunreinigt. In diesem verdünnten Zustande nennt man sie Essig, der entweder als solcher verwerthet wird oder das Rohmaterial zur Darstellung der reinen Säure ist.

Bei der Gewinnung des Essigs kommen folgende verschiedene Methoden in Betracht:

1) In einer zuckerhaltigen Flüssigkeit wird im ersten Stadium einer Gährung Alkohol gebildet und dieser geht durch fortgesetzte Gährung in Essig über (Wein-, Malz-, Bieressig).

2) Reiner Alkohol wird unter Zusatz von Wasser und fertigem Essig der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt und geht so in Essig über (Branntweinessig).

3) Organische Substanzen, vorzugsweise Holz, werden bei abgeschlossener Luft zum Glühen erhitzt und liefern neben empyreumatischen Stoffen Essig (Holzessig).

Zusammensetzung und Constitution. Die Analyse der reinen Essigsäure weist nach, daß sie aus gleichen Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht; die ihrer Salze, daß darin auf ein Atom

Metall vier Atome Kohlenstoff enthalten sind. Ihre empirische Formel ist daher $C_4H_4O_4$. Nach der ältesten Ansicht über ihre Constitution ist darin ein Radical Acetyl C_4H_3 enthalten, welches mit 3 At. Sauerstoff verbunden die wasserfreie Essigsäure $(C_4H_3)O_3$ liefert. Diese verbindet sich mit einem Atom Wasser zu Essigsäurehydrat $(C_4H_3)O_3 . HO$ oder mit einem Atom Metalloxyd zu essigsauren Salzen $(C_4H_3)O_3 . MO$. Nach der Entdeckung der sauerstoffhaltigen Radicale wurde diese Theorie unhaltbar. Es ist in der Essigsäure das einem Atom Wasserstoff äquivalente Radical Acetyl $C_4H_3O_2$ enthalten und die Essigsäure leitet sich als einbasische Säure von dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ab, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Acetyl substituirt ist. Die Essigsäure ist demnach $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Läßt man das zweite Atom Wasserstoff des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ durch ein Metall M vertreten, so erhält man die essigsauren Salze $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$. Das essigsaure Kali, welches man früher als $C_4H_3O_3 . KO$ bezeichnete, ist demnach $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$; das essigsaure Natron $C_4H_3O_3 . NaO$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2$; der essigsaure Baryt $C_4H_3O_3 . BaO$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$. Ersetzt man das basische Wasserstoffatom der Essigsäure durch ein zweites Atom Acetyl, indem man Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$ auf ein essigsaures Salz wirken läßt, so erhält man die sogenannte wasserfreie Essigsäure oder das Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, welches der früher sogenannten wasserfreien Essigsäure $C_4H_3O_3$ entspricht.

Nach anderer Ansicht ist das Acetyl $C_4H_3O_2$ kein einfaches Radical, sondern es ist das Radical der Ameisensäure, Formyl C_2HO_2, in welchem der Wasserstoff durch das ihm äquivalente Methyl C_2H_3 vertreten ist. Demnach wäre Acetyl $C_2(C_2H_3)O_2$, die Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, essigsaures Kali $\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$. Wenngleich einzelne Zersetzungen der Essigsäure hierfür zu sprechen scheinen, so gewinnt doch sicherlich die Theorie der Constitution der organischen Säuren durch Einführung dieser complicirteren Formeln nichts an Klarheit.

Endlich ist der Vollständigkeit halber noch die von Kolbe aufgestellte Theorie zu erwähnen. Er leitet die einbasische Essigsäure von der zweibasischen Kohlensäure ab, und zwar dadurch, daß er die Substitution von einem Atom Sauerstoff durch ein Atom Methyl annimmt. Nach ihm ist

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}2HO.O\\O\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Kohlensäure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}HO(C_2H_3)\\O\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Essigsäure.}}$$

Die Essigsäure ist das zweite Glied einer Reihe von homologen Säuren, welche sich dadurch von einander unterscheiden, daß das Radical der einen Säure stets zwei Atom Kohlenstoff und zwei Atom Wasserstoff mehr enthält wie die der vorhergehenden. Die ganze Reihe kann man durch die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix}C_n H_{n-1} O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ bezeichnen. Die Glieder derselben stehen unter einander in demselben Zusammenhang wie die S. 134 genannten einsäurigen Alkohole und leiten sich von den Alkoholen ab, wie es für Aethylalkohol und Essigsäure S. 135 gezeigt ist.

Die ganze Reihe dieser Säuren bezeichnet man als die homologe Reihe der einbasischen organischen Säuren oder als die Fettsäurereihe. Die einzelnen Glieder derselben sind:

$C_2H_2O_4$	Ameisensäure	$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_4H_4O_4$	Essigsäure	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_6H_6O_4$	Propionsäure	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_8H_8O_4$	Buttersäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{10}H_{10}O_4$	Baleriansäure	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{12}H_{12}O_4$	Capronsäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{14}H_{14}O_4$	Oenanthsäure	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{16}H_{16}O_4$	Caprylsäure	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{18}H_{18}O_4$	Pelargonsäure	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{20}H_{20}O_4$	Caprinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{24}H_{24}O_4$	Laurinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{24}H_{23}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{28}H_{28}O_4$	Myristinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{28}H_{27}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{32}H_{32}O_4$	Palmitinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{34}H_{34}O_4$	Margarinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{34}H_{33}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{36}H_{36}O_4$	Stearinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{40}H_{40}O_4$	Arachinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{40}H_{39}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{54}H_{54}O_4$	Cerolinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{54}H_{53}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
$C_{60}H_{60}O_4$	Melissinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{60}H_{59}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Darstellung. Die reine Essigsäure läßt sich nicht unmittelbar aus dem Essig, auf welche Weise dieser auch gewonnen sein mag, darstellen, weil die concentrirte Essigsäure eine so große Affinität zum Wasser hat, daß sie sich durch Destillation nicht davon trennen läßt. Man gewinnt die Säure daher durch Zersetzung eines essigsauren Salzes, durch Schwefelsäure und Destillation. Welches Salz man dabei anwendet, bleibt sich ziemlich gleich, doch hat man bei der Darstellung im Großen wohl nur die Wahl zwischen dem Blei-, Kali- und Natronsalz. Von diesen besitzt das essigsaure Natron wesentliche Vorzüge, und zwar die, daß es sich am leichtesten rein darstellen läßt, daß die Zersetzung mit Schwefelsäure und die Destillation leicht und ohne

Spritzen vor sich geht und endlich daß es von den drei Salzen das billigste ist. Aus diesen Gründen wendet man es jetzt allgemein an. Die Zersetzung läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_4H_3O_3.NaO + 2HO.SO_3 = C_4H_3O_3.HO + NaO.SO_3.HO.SO_3.$$

Oder:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsaures Natron.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Saures schwefelsaures Natron.}}$$

Das krystallisirte essigsaure Natron enthält sechs Aequivalente Wasser, seine Formel ist daher $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + 6HO$. Es wird zunächst durch Umkrystallisation gereinigt, bis es keine Spur von Chlornatrium, der gewöhnlichsten Verunreinigung des im Handel vorkommenden Salzes, mehr enthält, und dann in einem eisernen Kessel erhitzt. Bei gelinder Wärme zerfließt es in seinem Krystallwasser. In dem Maße, wie dieses entweicht, verwandelt es sich in eine breiige Masse und trocknet endlich zu einem weißen Salzpulver ein. Dieses hält aber immer noch Wasser zurück, man verstärkt daher das Feuer so weit, bis das Salz zum zweiten Male schmilzt. Das geschmolzene, nun völlig wasserfreie Salz wird in einen eisernen Kasten ausgegossen und sofort nach dem Erstarren in einem vorher erwärmten eisernen Mörser möglichst rasch gröblich gepulvert. Dieses Pulver wird entweder sofort verwandt oder sonst in gut verschließbaren Gefäßen bewahrt, um zu verhindern, daß es aus feuchter Luft wieder Wasser aufnehme.

Zur Gewinnung der concentrirtesten Säure muß die zur Zersetzung dienende Schwefelsäure ebenfalls völlig von Wasser befreit sein. Um dieses zu erreichen, erhitzt man sie in einer Retorte zum Kochen und erhält sie so lange im Sieden, bis etwa der sechste Theil übergegangen ist. Die so erhaltene concentrirteste Säure wird noch warm in Flaschen mit gut eingeschliffenen Stöpseln gegossen oder besser gleich nach dem vollständigen Erkalten verbraucht, weil sie mit größter Begierde Feuchtigkeit aus der Luft absorbirt.

Zur Zersetzung von 1 Aeq. oder 82 Th. wasserfreiem essigsaurem Natron ist 1 Aeq. oder 98 Th. zweibasische Schwefelsäure erforderlich. Die Zahlen der Atomgewichte stehen sehr nahezu in dem Verhältniß wie 5 : 6. Man bringt daher 5 Th. des gepulverten Salzes mit der nöthigen Vorsicht, daß der Hals nicht beschmutzt werde, in eine Retorte und fügt 6 Th. der vollständig erkalteten Schwefelsäure hinzu. Beide werden durch rasches kräftiges Umschwenken möglichst innig gemischt, wobei eine starke Erwärmung eintritt, so daß man sofort eine Vorlage anfügen muß, um durch die durch freiwillige Erhitzung beginnende Destillation keinen Verlust zu erleiden. Die sorgfältige Vermischung der Schwefelsäure mit dem Salze ist unbedingt erforderlich, namentlich dann aber, wenn man große Mengen von Substanz verarbeitet. Versäumt man dieses, so bleiben leicht Klumpen des Salzes von der Säure undurchdrungen; die Zersetzung geht dann anfangs träge vor sich und man ist gezwungen, um sie einzuleiten, stark zu erhitzen. Dabei tritt dann die Reaction plötzlich und mit solcher Heftigkeit ein, daß eine Masse von Dämpfen der Essigsäure entwickelt wird, die mit Gewalt aus dem Retortenhalse hervordringt, die Vorlage fortschleudern und sogar explosionsartig die Retorte zertrümmern kann.

Die Gefahr einer unvollständigen Vermischung ist doppelt groß, wenn man nicht das angegebene Verhältniß von essigsaurem Natron und Schwefelsäure einhält, sondern, von der Ansicht ausgehend: die starke Schwefelsäure sei hinreichend, um die doppelte Menge essigsaures Natron so zu zersetzen, daß schließlich neutrales schwefelsaures Natron zurückbleibt, — nur halb so viel Schwefelsäure anwendet, wie es einzelne Angaben vorschreiben. In diesem Falle entsteht stets, selbst wenn eine vollständige Durchdringung des Salzes mit der Säure stattfindet, zuerst saures schwefelsaures Natron, die Hälfte der Essigsäure destillirt dann verhältnißmäßig leicht über und nachdem dieses geschehen ist, wirkt das zurückbleibende saure schwefelsaure Natron auf das noch unzersetzt gebliebene essigsaure Natron ein und es entsteht neben freier, dann destillirender Essigsäure, neutrales schwefelsaures Natron. Es ist dazu aber eine weit stärkere Erhitzung nöthig und man bekommt eine mit Zersetzungsproducten gemischte, unangenehm riechende Essigsäure, oder, wenn man die Destillation nicht bis zum Ende treibt, erleidet man bedeutenden Verlust an Säure.

Bei dem richtigen Verhältniß zwischen Säure und essigsaurem Salz und bei guter Vermischung der Substanzen geht die Destillation, sobald man nur gelinde erhitzt, ruhig von Statten. Die Masse in der Retorte schmilzt und giebt Essigsäure bis zum letzten Rest leicht und gut ab. Da 1 Aeq. oder 82 Th. essigsaures Natron 1 Aeq. oder 52 Th. Essigsäure enthalten, so wird man, wenn man 5 Gew.-Th. essigsaures Natron angewandt hat, etwa 3,1 Gew.-Th. Essigsäure erhalten.

Die Dämpfe der Essigsäure sind leicht zu verdichten, sie fließen meist in Form öliger Streifen von den Wandungen der Destillationsgefäße herab. Man braucht daher keine besonderen Kühlapparate, als Röhrenkühler u. dgl. anzuwenden. Es genügt vollkommen, wenn man auf die Vorlage ein mit kaltem Wasser genäßtes Tuch legt, welches man, sobald es zu warm wird, von Neuem anfeuchtet.

Die Destillation geschieht, wenn man in kleinem Maßstabe arbeitet, durch Erhitzung über freiem Feuer, Holzkohlen, Gas; bei größeren Destillationen legt man die Retorten in Kapellen und umgiebt sie mit einer dünnen Sand- oder Aschenschicht.

Das Destillat kann als Verunreinigungen enthalten: Chlorwasserstoffsäure, wenn das essigsaure Natron nicht ganz frei von Chlornatrium war, erkennbar durch die Trübung durch salpetersaures Silber, nach vorhergegangener Verdünnung; Schwefelsäure, wenn durch unruhige Destillation Säuren des Retorteninhalts in die Vorlage gekommen sein sollten, erkennbar an der weißen Trübung durch Chlorbaryum in der verdünnten Säure; endlich schweflige Säure durch Zersetzung von Schwefelsäure, namentlich durch kohlige Stoffe, welche sich wohl in dem geschmolzenen essigsauren Natron finden, oder auch durch Einwirkung der Essigsäure auf die Schwefel-

säure, sobald die Temperatur zu hoch gesteigert ist, was namentlich leicht am Ende der Destillation eintritt. Die schweflige Säure ist in anderen Fällen leicht durch ihren Geruch zu erkennen, dieser wird aber durch den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure so verdeckt, daß er selbst nach dem Verdünnen mit Wasser nicht leicht wahrnehmbar ist, wenn nicht große Massen davon vorhanden sind. Mit Sicherheit nachzuweisen ist sie auf verschiedene Weisen: Man neutralisirt die Säure so weit mit kohlensaurem Natron, bis nur noch eine geringe Menge freier Säure vorhanden ist, und fügt eine Mischung von Zinkvitriol und Nitroprussidnatrium hinzu; schweflige Säure giebt sich dann durch eine rothe Färbung zu erkennen, welche noch deutlicher wird, wenn man einen Tropfen Ferrocyankalium hinzusetzt. Oder man giebt etwas von der Säure in ein Probirröhrchen, in welchem sich Zink und verdünnte Schwefelsäure befindet, und leitet das Gas durch ein zwei Mal rechtwinklig gebogenes Rohr in basisch essigsaures Bleioxyd; war schweflige Säure vorhanden, so wird diese durch das Wasserstoffgas zu Schwefelwasserstoff reducirt und es entsteht in Folge dessen in der Bleilösung ein schwarzer Niederschlag, oder bei sehr geringen Mengen eine braune Färbung von Schwefelblei.

Am leichtesten erkennt man die schweflige Säure an ihrem Verhalten gegen Jod, indem sie durch dieses augenblicklich in Schwefelsäure übergeführt wird. Man setzt zu dem Zwecke zu dem Essig eine geringe Menge Stärkekleister und fügt einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium hinzu. Bei Abwesenheit von schwefliger Säure entsteht sofort eine blaue Färbung von Jodstärke; war aber nur eine Spur von schwefliger Säure vorhanden, so tritt entweder keine Färbung ein, oder aber diese verschwindet wieder.

Sollte die Säure weder Chlorwasserstoffsäure, noch Schwefelsäure, noch schweflige Säure enthalten, so ist sie chemisch rein. Selten dürfte dieses jedoch der Fall sein, Spuren von schwefliger Säure enthält sie fast immer. Zur Reindarstellung digerirt man sie zunächst einen Tag lang mit fein geriebenem Braunstein, oder besser mit Bleisuperoxyd, welches nach der Bd. I. S. 975 angegebenen Methode so leicht darzustellen ist. Die schweflige Säure zersetzt dabei das Superoxyd und bildet schwefelsaures Manganoxydul oder schwefelsaures Bleioxyd. Nach vierundzwanzig Stunden gießt man die Flüssigkeit von dem ungelösten Braunstein oder dem Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und überschüssigem Bleisuperoxyd ab in eine Retorte und fügt etwas wasserfreies essigsaures Natron hinzu. Etwa vorhandene Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure zersetzen das essigsaure Natron und werden in Chlornatrium oder schwefelsaures Natron verwandelt, während eine entsprechende Menge Essigsäure frei wird. Erhitzt man nun vorsichtig zum Sieden, so geht eine chemisch reine Essigsäure über. Die Destillation ist leicht und ruhig und kann ohne Unterbrechung fortgesetzt werden, bis nur noch eine sehr kleine Menge in der Retorte zurück ist.

Eigenschaften. Die reine Essigsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche schon bei + 16° C. zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrt. Mitunter zeigt sie das eigenthümliche Verhalten der sogenannten übersättigten Salzlösungen, in einer verschlossenen Flasche bleibt sie nämlich weit unter dem Erstarrungspunkt flüssig, eine geringe Bewegung, das Oeffnen des Stöpsels reicht aber hin, um sie fast momentan zum Erstarren zu bringen, wobei sie eine so bedeutende Menge latenter Wärme abgiebt, daß ein eingesenktes Thermometer um mehrere Grade steigt. Nach dieser Eigenschaft nennt man die concentrirteste Säure Eisessig, Acidum aceticum glaciale. Ein geringer Wassergehalt hindert die vollständige Krystallisation der Säure; bei sehr wenig Wasser bilden sich bei stärkerem Erkalten, bei 3 bis 4° C., einzelne Krystalle, bei etwas mehr Wasser erscheinen auch diese nicht mehr. Ein Tropfen der flüssigen Säure auf die Haut gebracht, zerstört das Zellgewebe eben so rasch wie Vitriolöl und bringt schmerzhafte Brandblasen hervor.

Die Säure hat einen sehr scharfen stechenden Geruch, der die Augen zum Thränen reizt. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft sie merklich. Sie siedet bei 760 M.-M. Barometerstand bei 117,3° C. Ihr farbloser Dampf ist brennbar. Das specifische Gewicht des Dampfes ist bei Temperaturen zwischen 250 bis 340° constant = 2,08 (Cahours) und entspricht dem einer Condensation auf 4 Volume. Bei niedrigen Temperaturen ist er weit höher, bei 125° = 3,180, bei 130° = 3,105, bei 200° = 2,248 und nimmt regelmäßig ab bis auf 250°. Bei Temperaturen unter dem Siedepunkt steigt er noch weit höher (Playfair und Wonklyn). Aus diesem Verhalten folgerten Playfair und Wonklyn, es möge der Dampf der Essigsäure zwei verschiedenen Modificationen angehören, der einen bei hoher Temperatur würde die Zusammensetzung $C_4H_4O_4$ und eine Condensation auf 4 Vol., der anderen die Zusammensetzung $C_8H_8O_8$ bei Condensation auf 4 Vol. entsprechen.

Die reine Essigsäure läßt sich mit Wasser, Alkohol, Aether in allen Verhältnissen mischen und löst viele ätherische Oele. Von letzteren ist das Citronenöl am schwierigsten darin löslich, seine Löslichkeit ist ein Kriterion für die höchste Concentration der Säure; Nelkenöl löst sich dagegen noch in einer Essigsäure, welche 10 Proc. Wasser enthält. Sie löst außerdem Kampher, Schießbaumwolle, Xyloidin, Fibrin.

Auf trocknes Lackmuspapier reagirt reine Säure nicht; erst auf Zusatz von Wasser tritt Rothfärbung ein.

Das specifische Gewicht der reinen Säure ist bei 12,5° C. = 1,063; bei 15° C. = 1,060; bei 20° C. = 1,0555; bei 25° C. = 1,0498; bei 26,2° C. = 1,048 (Mohr).

Mischt man Wasser mit Essigsäure, so nimmt das specifische Gewicht nicht in dem Maße des Wasserzusatzes ab, sondern es steigt so lange, bis die Flüssigkeit nur 79 bis 80 Proc. Säure enthält, erst dann findet eine regelmäßige Abnahme Statt, so daß eine Flüssigkeit, welche 54 Proc. Essigsäure enthält, ein gleiches specifisches Gewicht wie die reine Säure hat, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Essigsäure $C_4H_4O_4$ Proc.	Specifisches Gewicht.	Essigsäure $C_4H_4O_4$ Proc.	Specifisches Gewicht.	Essigsäure $C_4H_4O_4$ Proc.	Specifisches Gewicht.
100	1,0635	66	1,069	33	1,044
99	1,0655	65	1,068	32	1,042
98	1,0670	64	1,068	31	1,041
97	1,0680	63	1,068	30	1,040
96	1,0690	62	1,067	29	1,039
95	1,0700	61	1,067	28	1,038
94	1,0706	60	1,067	27	1,036
93	1,0708	59	1,066	26	1,035
92	1,0716	58	1,066	25	1,034
91	1,0721	57	1,065	24	1,033
90	1,0730	56	1,064	23	1,032
89	1,0730	55	1,064	22	1,031
88	1,0730	54	1,063	21	1,029
87	1,0730	53	1,063	20	1,027
86	1,0730	52	1,062	19	1,026
85	1,0730	51	1,061	18	1,025
84	1,0730	50	1,060	17	1,024
83	1,0730	49	1,059	16	1,023
82	1,0730	48	1,058	15	1,022
81	1,0732	47	1,056	14	1,020
80	1,0735	46	1,055	13	1,018
79	1,0735	45	1,055	12	1,017
78	1,0732	44	1,054	11	1,016
77	1,0732	43	1,053	10	1,015
76	1,0730	42	1,052	9	1,013
75	1,0720	41	1,051	8	1,012
74	1,072	40	1,051	7	1,010
73	1,072	39	1,050	6	1,008
72	1,071	38	1,049	5	1,007
71	1,071	37	1,048	4	1,005
70	1,070	36	1,047	3	1,004
69	1,070	35	1,046	2	1,002
68	1,070	34	1,045	1	1,001
67	1,069				

Reine Essigsäure von bestimmtem Verdünnungsgrad ist der concentrirte und destillirte Essig, Acetum concentratum und Acetum destillatum der Pharmakopöen.

Durch **Hitze** wird Essigsäure schwierig zersetzt. Ihr Dampf kann durch eine glühende Porzellanröhre geleitet werden, ohne wesentlich verändert zu werden; nur geringe Mengen von brenzlichen Producten bilden sich dabei. Leitet man den Dampf aber durch ein glühendes eisernes Rohr oder durch ein mit Kohle gefülltes schwach glühendes Porzellanrohr, so zersetzt sie sich in ein brennbares Gasgemenge von Sumpfgas und Kohlensäure, dem durch Zersetzung der letzteren Kohlenoxydgas beigemengt ist, und außerdem entsteht bei der Abkühlung der Gase eine wäßrige Flüssigkeit, aus der sich durch Sättigung mit Chlorcalcium Aceton abscheiden läßt. Erhitzt man dabei die Röhre stärker, so erhält man nur brennbare Gase.

In ihren Salzen verhält die Essigsäure sich beim Erhitzen verschieden. Die essigsaure Thonerde, das essigsaure Eisenoxyd geben schon beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen Essigsäure ab; das essigsaure Kupferoxyd liefert beim Erhitzen für sich Essigsäure, dem eine geringe Menge brenzliches Oel und Aceton beigemischt ist, es bleibt dabei metallisches Kupfer mit etwas Oxydul gemischt zurück; Bleizucker und essigsaurer Kalk werden unter Bildung von Aceton zersetzt, bei Anwendung von Bleizucker entweicht die Kohlensäure mit dem Acetondampf, bei essigsaurem Kalk bleibt sie, wenn die Temperatur nicht zu hoch war, mit dem Kalk verbunden; essigsaures Kali und Natron giebt wenig Aceton, meist brenzliche Producte, während kohlensaure Salze, gemengt mit Kohle, zurückbleiben. Trocknes essigsaures Natron mit Natronkalk erhitzt, liefert fast reines Sumpfgas.

Leitet man trocknes **Chlorgas** in die reine bis 100° erwärmte Säure, so findet Zersetzung Statt. Anfangs wird ein Atom Wasserstoff des Radicals durch Chlor vertreten, bei anhaltendem Einleiten werden nach und nach alle drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt, während eine entsprechende Menge Salzsäure gebildet wird. Anfangs findet die Reaction nach folgender Gleichung Statt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Monochloressigsäure.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Bei fernerer Einwirkung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlor.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Trichloressigsäure.}} = \underbrace{3\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Jod wirkt auf Essigsäure nicht. Eine geringe Menge Jod befördert aber die Einwirkung des Chlors außerordentlich, ohne daß dabei eine Verbindung von Chlor und Jod gebildet werde.

Brom mit Essigsäure in verschlossenen Röhren auf 120° erhitzt, liefert dieselben Zersetzungsproducte wie Chlor.

Durch concentrirte **Schwefelsäure** wird die Essigsäure nicht zersetzt. Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid (wasserfreier Schwefelsäure) entsteht anfangs die zweibasische Sulfoessigsäure und diese geht bei weiterer Einwirkung in ebenfalls zweibasische Disulfometholsäure über.

Essigsäureanhydrid, wasserfreie Essigsäure. Man betrachtete früher, wie oben S. 507 erwähnt, die reine Essigsäure als eine Verbindung von einem Atom Wasser mit einer wasserfreien Säure $C_4H_3O_3$. Es war aber nicht möglich, dieser Säure das Verbindungs- oder Hydratwasser zu entziehen, bis es Gerhardt 1852 gelang, eine Verbindung darzustellen, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C_4H_3O_3$ entsprach; zugleich zeigte dieser Forscher aber auch, daß das Atomgewicht dieser Verbindung doppelt so hoch angenommen werden müsse und daß das Anhydrid bei dieser, wie bei den übrigen zu dieser Classe gehörigen organischen Säuren entstehe, indem ein Atom des darin enthaltenen Radicals das vertretbare Wasserstoffatom ersetze. Die wasserfreie Essigsäure oder das Essigsäureanhydrid entsteht, indem man Chloracetyl auf essigsaures Kali wirken läßt, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsaures Kali.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chloracetyl.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäureanhydrid.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorkalium.}}$$

Die Darstellung des Essigsäureanhydrids gelingt am leichtesten, indem man Phosphoroxychlorid auf essigsaures Kali wirken läßt, und diese Methode ist für die Darstellung aller Verbindungen dieser Classe anwendbar. Die Zersetzung durchläuft dabei zwei verschiedene Stadien. Zuerst entsteht Chloracetyl und phosphorsaures Kali und

dann wirkt das Chloracetyl auf unzersetztes essigsaures Kali und bildet Chlorkalium und Essigsäureanhydrid nach der oben angegebenen Gleichung. Die Bildung des Chloracetyls läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$3(C_4H_3O_3 . KO) + PO_2Cl_3 = 3(C_4H_3O_2Cl) + (3KO) . PO_5.$$

Oder

$$\underbrace{3\left(\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\Big\}O_2\right)}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{PO_2}\\Cl_3\end{matrix}\right\}}_{\text{Phosphoroxychlorid.}} = \underbrace{3\left(\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)}_{\text{Chloracetyl.}} + \underbrace{\begin{matrix}\overset{'''}{PO_2}\\K_3\end{matrix}\Big\}O_6}_{\text{Phosphorsaures Kali.}}$$

Die Endreaction läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{6\left(\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\Big\}O_2\right)}_{\text{Essigsaures Kali.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{PO_2}\\Cl_3\end{matrix}\right\}}_{\text{Phosphoroxychlorid.}} = \underbrace{3\left(\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\Big\}O_2\right)}_{\text{Essigsäureanhydrid.}}$$

$$+ \underbrace{\begin{matrix}\overset{'''}{PO_2}\\K_3\end{matrix}\Big\}O_6}_{\text{Phosphorsaures Kali.}} + \underbrace{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)}_{\text{Chlorkalium.}}$$

Es treten somit 6 At. essigsaures Kali mit 1 At. Phosphoroxychlorid in Wechselwirkung und liefern 3 At. Essigsäureanhydrid, 1 At. phosphorsaures Kali und 3 At. Chlorkalium.

Die Atomgewichte verhalten sich sehr nahezu wie 4 : 1. Man bringt daher 4 Th. wasserfreies essigsaures Kali in eine Retorte und giebt nach und nach durch den Tubulus 1 Th. Phosphoroxychlorid hinzu. Die Mischung wird erwärmt und das Destillat, welches anfangs zum größten Theil aus Chloracetyl besteht, wiederholt in die Retorte zurückgegeben, bis ein Tropfen desselben mit Wasser geschüttelt keine Reaction durch Chlor mehr giebt. Alsdann bringt man die destillirte Flüssigkeit in eine andere trockne Retorte und erhitzt bei eingesenktem Thermometer. Die Flüssigkeit erreicht dabei bald die Temperatur von 138°, hier wechselt man die Vorlage und fängt die nun rein destillirende Säure für sich auf.

Das Essigsäureanhydrid ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, siedet bei 137,5° C., das specifische Gewicht ihres Dampfes ist 3,47; die Säure sinkt in Wasser unter, ohne sich damit zu mischen, ihr specifisches Gewicht ist 1,0799 bei 15° C. An feuchter Luft oder mit Wasser in Berührung nimmt sie allmälig Wasser auf und spaltet sich dabei in zwei Atome gewöhnlicher Essigsäure.

Concentrirter Essig. Acetum concentratum. Mit diesem Namen bezeichnen die Pharmakopöen eine reine nur wasserhaltige Essigsäure, welche durch Destillation von krystallisirtem essigsaurem Natron mit wasserhaltender Schwefelsäure gewonnen wird. Die Zersetzung ist ganz dieselbe, wie oben bei der reinen Essigsäure angegeben ist; man kann jedoch hier füglich die Hälfte der Schwefelsäure oder etwas mehr anwenden, so daß man ein fast neutrales schwefelsaures Natron als Rückstand behält. Dieses aus dem Grunde, weil das krystallisirte Salz bei gelindem Erhitzen schmilzt und sich dann ganz gleichförmig mit der Säure mischt, wodurch allseitiger Contact herbeigeführt wird. Es bildet sich dann anfangs saures schwefelsaures Natron und dieses zersetzt sich, weil allseitiger Contact da ist, leicht mit einem zweiten Atom essigsaurem Natron, so daß schließlich neutrales schwefelsaures Natron zurückbleibt. Ein geringer Ueberschuß von Schwefelsäure befördert aber die Zersetzung sehr, deshalb wendet man etwas mehr, als der Rechnung entsprechen würde, an. Mohr giebt folgende Vorschrift: 14 Gew.-Th. Schwefelsäure werden mit 10 Th. Wasser gemischt und nach dem Erkalten in eine Retorte gegossen, welche 36 Gew.-Th. krystallisirtes essigsaures Natron enthält. Bei gelindem Erwärmen schmilzt das Salz und vermischt sich dann mit der Säure, worauf die Destillation bald beginnt und bei gelindem Sieden ruhig verläuft. Man unterbricht sie, nachdem 40 Th. Destillat gewonnen sind, weil dann erfahrungsmäßig alle Säure übergegangen ist.

Die Destillation kann aus einer Retorte oder einem Kolben mit Kühlapparat ausgeführt werden. Fig. 553 stellt einen dazu geeigneten Apparat dar. Der Kolben *A* wird mit dem essigsauren Natron bis etwa zur Hälfte gefüllt, dann der zweimal durchbohrte Kork aufgesetzt und die Säure durch das Trichterrohr *a* eingegossen. Der Kolben ruht auf dem kleinen Ofen *d*, der durch Gas, welches durch den Gummischlauch *b* zugeführt wird, oder durch Holzkohlen geheizt wird. Das gebogene Rohr *c* führt die Säuredämpfe in den Liebig'schen Kühlapparat *D*, der durch aus dem Behälter *B* fließendes Wasser kalt gehalten wird und aus welchem das erwärmte Wasser in den Topf *E* gelangt. Das Destillat sammelt sich in der Vorlage *C*.

Da beim Vermischen des krystallisirten Salzes mit der verdünnten Säure kaum Erwärmung, keinenfalls aber Destillation eintritt, so kann man den Apparat dadurch vereinfachen, daß man die Trichterröhre *a* fortläßt und die Säure einfach durch den Hals eingießt. Der Kork braucht dann nur einmal durchbohrt zu sein und nimmt bloß die gebogene Röhre *c* auf.

Bei der Darstellung des concentrirten Essigs in großem Maßstabe wendet man keine Glasgefäße an, sondern metallene. Es dient dazu meist ein gußeiserner Kessel, der mit einem eisernen Deckel, in dessen Mitte eine kreisförmige Oeffnung zur Aufnahme eines zinnernen Helmes angebracht ist, verschlossen wird; der Rand wird vorher, um die Fuge luftdicht zu machen, mit einem Teig aus Leinsamen- oder Roggenmehl und Wasser verstrichen, dann wird der Deckel aufgelegt und der Sicherheit halber noch mit Papierstreifen verklebt. Nachdem das Salz und die verdünnte Säure eingefüllt sind, setzt man den Helm auf und verbindet denselben mit einem zinnernen Kühlrohr, welches in einem mit kaltem Wasser gefüllten Bottich liegt. Die Fugen zwischen Deckel und Helm und Helm und Kühlrohr werden auf gleiche Weise wie die zwischen dem Kessel und dem Deckel lutirt.

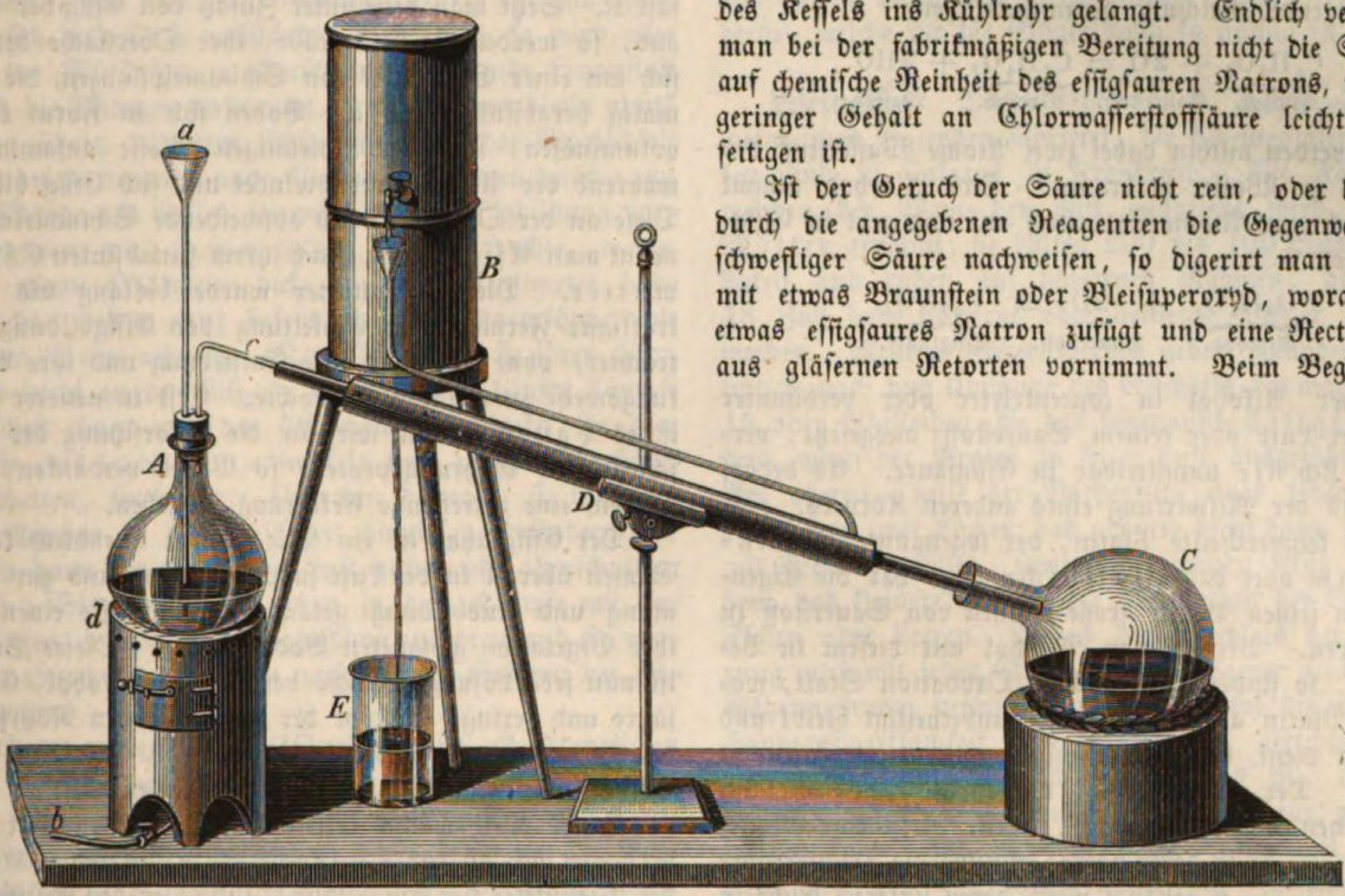
Man beginnt die Destillation bei gelindem Feuer und setzt sie so lange fort, als bei mäßiger Hitze noch Flüssigkeit übergeht. Nach Beendigung der Destillation nimmt man den Helm ab und schöpft das noch heiße flüssige Salz aus, um den Kessel leichter reinigen zu können.

Das Destillat ist, wenn man in Glasgefäßen und mit chemisch reinem essigsaurem Natron arbeitet, in den mei-

sten Fällen sofort verwendbar. Seine Prüfung ist dieselbe wie die bei der reinen Essigsäure S. 510 angegebene. Bei der Destillation aus Metallgefäßen nimmt die Säure aber gewöhnlich eine Spur von Metall auf, erkennbar an einer durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Trübung; außerdem enthält das Destillat meist eine Spur von Schwefelsäure, weil man kaum die Erhitzung so genau leiten kann, daß nicht etwas von dem Inhalt des Kessels ins Kühlrohr gelangt. Endlich verwendet man bei der fabrikmäßigen Bereitung nicht die Sorgfalt auf chemische Reinheit des essigsauren Natrons, weil ein geringer Gehalt an Chlorwasserstoffsäure leicht zu beseitigen ist.

Ist der Geruch der Säure nicht rein, oder läßt sich durch die angegebenen Reagentien die Gegenwart von schwefliger Säure nachweisen, so digerirt man zunächst mit etwas Braunstein oder Bleisuperoxyd, worauf man etwas essigsaures Natron zufügt und eine Rectification aus gläsernen Retorten vornimmt. Beim Beginn der

Fig. 553.



Destillation läßt man einen Tropfen der übergehenden Flüssigkeit in eine verdünnte Silberlösung fallen. Entsteht dadurch eine Trübung, was aber wohl nur selten der Fall sein wird, so entfernt man den ersten Theil des Destillats, bis dieses frei von jeder Spur von Salzsäure übergeht, und fügt dieses das nächste Mal zum rohen Destillat.

Man heizt so lange, bis der Rückstand in der Retorte fast trocken wird. Man prüft das Destillat dann nochmals auf seine Reinheit und bestimmt, wenn diese genügend befunden wird, sein specifisches Gewicht. Die Pharmakopöen verlangen einen concentrirten Essig von 1,040 specifischem Gewicht. Die Flüssigkeit ist bei den oben angegebenen Verhältnissen aber zu stark, so daß man sie mit destillirtem Wasser so weit zu verdünnen hat, bis sie das erforderliche specifische Gewicht erreicht.

Ein großer Theil des concentrirten Essigs, und namentlich der für technische Verwendungen, Färberei ꝛc. bestimmte, wird durch Destillation von essigsaurem Kalk mit Salzsäure dargestellt. Den essigsauren Kalk erhält man durch Sättigung des rohen Holzessigs und entsprechende Reinigung, d. h. Abscheidung der empyreumatischen Stoffe, wie bei der Reinigung des Holzessigs beschrieben werden wird.

Essigfabrikation. Es ist S. 506 erwähnt, daß drei verschiedene Methoden zur Darstellung des Essigs angewandt werden. Von diesen lassen sich die beiden ersten, bei denen entweder zucker- oder stärkemehlhaltige Flüssigkeiten, oder reiner Alkohol zur Verwendung kommt, zusammenfassen, insofern die zucker- oder stärkemehlhaltigen Flüssigkeiten immer erst der Weingährung unterworfen werden müssen, ehe sie Essig liefern können. Die Methoden als solche unterscheiden sich demnach wesentlich nur dadurch, daß man einmal eine Wein- oder eine reife Maischwürze, einmal den daraus abgeschiedenen Alkohol als Rohmaterial für die Essigfabrikation benutzt. Alkohol ist unter allen Umständen, wenn wir vorerst ganz von der Gewinnung des Essigs aus Holz absehen, der Körper, aus welchem sich der Essig bildet.

Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure geschieht durch einen Oxydationsproceß, durch eine langsame und unvollständige Verbrennung. Dabei geht der Alkohol nicht unmittelbar in Essigsäure über, sondern es entsteht zuerst ein in der Mitte zwischen diesem und jener stehender Körper, das Aldehyd, welches sich von der Essigsäure in seiner procentischen Zusammensetzung dadurch unterscheidet, daß es nur halb so viel Sauerstoff wie diese enthält. Das Aldehyd nimmt dann weiteren Sauerstoff auf und geht in Essigsäure über. Man darf aber aus dieser Erklärung nicht schließen, daß anfangs die ganze Menge des Alkohols in Aldehyd übergeführt und die Bildung der Essigsäure erst mit diesem Zeitpunkt beginne, — beide Processe, die Bildung des Aldehyds und seine Umwandlung in Essigsäure, gehen vielmehr gleichzeitig vor sich; sobald eine Spur von Aldehyd gebildet ist, geht es auch in Essigsäure über, wenn eine genügende Menge Sauerstoff vorhanden ist. Bei normalem Verlauf der Fabrikation wird man nie die Anwesenheit des Aldehyds beobachten, es verschwindet im

selben Moment, wo es entstanden ist, nur wenn der Zutritt des Sauerstoffs durch irgend eine Ursache gehemmt oder beschränkt ist, kann man die Entstehung des Aldehyds bemerken.

Die Umwandlung des Alkohols in Aldehyd läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{2O}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}}$$

Es werden mithin dabei zwei Atome Wasserstoff des Alkohols zu Wasser verbrannt. Das Aldehyd nimmt dann noch zwei Atome Sauerstoff auf und geht in Essigsäure über:

$$\underbrace{O_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + \underbrace{2O}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}}$$

Reiner Alkohol in concentrirter oder verdünnter Form der Luft oder reinem Sauerstoff ausgesetzt, verwandelt sich nie unmittelbar in Essigsäure. Es bedarf dazu stets der Mitwirkung eines anderen Körpers.

Das feinvertheilte Platin, der sogenannte Platinschwamm oder das Platinschwarz, hat die Eigenschaft, in seinen Poren große Massen von Sauerstoff zu condensiren. Bringt man Alkohol mit diesem in Berührung, so findet augenblicklich Oxydation Statt, wobei das Platin als solches ganz unbetheiligt bleibt und nur dazu dient, den Sauerstoff in concentrirte Form zu bringen. Der in Fig. 554 dargestellte Apparat kann dazu dienen, diesen Proceß zu zeigen. *A* ist eine Glocke, in deren obere Oeffnung die Trichterröhre *a* gehängt wird, deren unteres Ende in eine ganz feine Spitze ausgezogen ist, so daß der in den Trichter gegossene Alkohol nur tropfenweise in das mit Platinschwamm gefüllte Schälchen *b* gelangen kann. Die Oxydation beginnt sofort und macht so viel Wärme frei, daß die Säure verdunstet und von den kälteren Wänden der Glocke in die Schale *B* herabtropft.

Fig. 554.



Wenngleich man nach dieser Methode aus dem Alkohol gleich concentrirte Essigsäure gewinnen kann, so wird sie doch wohl kaum im Großen ausgeführt, da sich der Fabrikation mannigfache Hindernisse entgegenstellen. Es soll eine Fabrik existirt haben, welche nach diesem Princip gearbeitet haben soll, doch ist über ihre Erfolge nichts verlautbart.

Das kräftigste Agens zur Ueberführung des Alkohols in Essigsäure ist der Essig selbst. Mischt man verdünnten Alkohol, der 6 bis 10 Volumproc. Alkohol enthält, mit Essig und läßt ihn bei mäßiger Wärme über Holzkohlen, denen man durch Waschen mit Säure alle löslichen Theile entzogen hat, fließen, so findet die Oxydation rascher Statt, unter wesentlicher Temperaturerhöhung. Die Holzkohlen bieten der darüber fließenden Mischung von Alkohol und Essig eine außerordentlich große Oberfläche dar und bringen sie daher mit einem verhältnißmäßig großen Luftvolum zusammen, dessen Sauerstoff die Oxydation bewirkt. Wie dabei der Essig wirkt, ist nicht zu erklären, jedenfalls ist seine Anwesenheit absolutes Bedingniß für die Oxydation. Ebenso wie Holzkohle wirken Kohks, Hobelspäne, kurz alle Körper, die auf kleinem Raum viel Oberfläche besitzen.

Wesentlich verschieden verläuft die Essigbildung in solchen Flüssigkeiten, welche die Extractivstoffe der Pflanzen enthalten, also in Malzaufguß, Bier, Wein, Rübensaft ꝛc. Setzt man diese unter Zusatz von Essig der Luft aus, so werden sie bald trübe, ihre Oberfläche bedeckt sich mit einer Vegetation von Schimmelpflanzen, die allmälig herabsinken und am Boden sich in Form einer voluminösen, scheinbar schleimigen Masse ansammeln, während der Alkohol verschwindet und sich Essig bildet. Diese an der Oberfläche sich abscheidende Schimmelmasse nennt man **Essigkahm**, nach ihrem Hinabsinken **Essigmutter**. Diese Essigmutter wurde bislang als das kräftigste Ferment zur Einleitung der Essigbildung betrachtet, ohne daß man ihre Entstehung und ihre Wirkungsweise zu erklären vermochte. Erst in neuerer Zeit ist es **Pasteur**, dem wir für die Erforschung der verschiedensten Gährungsprocesse so Vieles verdanken, gelungen, eine zutreffende Erklärung zu geben.

Der Essigkahm ist ein Pilz, dessen unendlich kleine Samen überall in der Luft suspendirt sind und zur Keimung und Ausbildung gelangen, sobald sie einen für ihre Vegetation geeigneten Boden finden. Dieser Boden ist nun jede Lösung, welche verdünnten Alkohol, Essigsäure und geringe Spuren der anorganischen Nährstoffe der Pflanzen, d. h. phosphorsaure Salze, Alkalien, Ammoniak oder stickstoffhaltige Substanzen enthält.

Dieser Pilz wächst mit reißender Schnelligkeit und verbreitet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit. Er ist der Vermittler der Essigbildung, indem er den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol überträgt. Beständige Berührung mit der Luft ist daher wesentliches Erforderniß. Sobald der Schimmelpilz nicht mehr in Berührung mit der Luft und in die Flüssigkeit untergesunken ist, hört seine Wirksamkeit auf.

Ein Zusatz von Essigmutter zu weinigen Flüssigkeiten kann daher nur in so fern die Zersetzung einleiten, als sich von ihr beim Einbringen in die Flüssigkeit einige Pflänzchen ablösen, die dann an der Oberfläche weiter vegetiren und zur Entstehung einer Schimmeldecke Veranlassung geben. Einen anderen Einfluß übt die Essigmutter dadurch aus, daß sie in ihrem großen Volum eine nicht unbedeutende Menge fertigen Essig enthält, der dann die Entstehung des Schimmelpilzes, welchen man Mycoderma aceti nennt, befördert.

So lange Alkohol in der Flüssigkeit vorhanden ist, geht die Essigbildung vorwärts. Ist aber aller Alkohol consumirt, so übt die Lebensthätigkeit der Pilze einen anderen Einfluß aus. Sie überträgt nämlich den Sauerstoff auf den fertigen Essig und verwandelt die Essigsäure in Kohlensäure und Wasser, so daß man endlich eine schale, fade Flüssigkeit erhält, die zuletzt in Fäulniß übergeht. Diese Zerstörung der Essigsäure ist Ursache des sogenannten Schalwerdens oder Abstehens von Essig, welches man namentlich häufig beobachtet, wenn man Früchte u. dgl. lange Zeit in Essig aufbewahrt. Der Fabrikant hat daher dafür zu sorgen, daß durch steten Zusatz von weiniger Flüssigkeit kein Mangel an Alkohol eintreten kann.

Außer diesen Pflanzen vegetiren in dem aus weinigen

Flüssigkeiten sich bildenden Essig noch eine Masse von kleinen Thieren, die Essigälchen, Anguillula aceti. Diese Thierchen gebrauchen Luft zum Athmen. Aus den Versuchen von Pasteur geht nun hervor, daß die Essigbildung nur an der Oberfläche der Flüssigkeit, in der dünnen Decke von Mycoderma aceti, vor sich geht. Hat sich diese Decke vollständig ausgebildet, so wird aller mit der Flüssigkeit in Berührung kommende Sauerstoff durch die Pflanzen verbraucht, den Thierchen bleibt nichts davon übrig. Letztere fühlen sich dann der Möglichkeit zu athmen beraubt und flüchten sich instinctmäßig an die Wände des Fasses, in welchem die Essigbildung vorgenommen wird. Hier bilden sie eine feuchte, weiße, über einen Millimeter dicke, mehrere Centimeter hohe Schicht, welche ganz belebt ist. Nur dort können die kleinen Wesen athmen. Natürlich treten sie ihren Platz nicht leicht an den Pilz ab; Pasteur hat häufig Kämpfe zwischen ihnen und den Pflanzen beobachtet. In dem Maße, als letztere sich entwickeln und an der Oberfläche ausbreiten, streben die Thierchen darnach, sie in Form von Lappen in die Flüssigkeit hinab zu befördern, da ihnen dann der Zutritt der Luft nicht mehr abgeschnitten wird. Siegen die Thierchen in dem Kampfe mit den Pflanzen, so muß die Essigbildung aufhören und sie werden dadurch manchmal zu nachtheiligen Störern der Fabrikation.

Andere Feinde des Essigpilzes sind alle brenzlichen und empyreumatischen Stoffe. Eine Spur von Holzessig oder auch nur einer nicht ganz reinen, aus Holzessig gewonnenen Essigsäure ist hinreichend, um die Pilzvegetation und somit die Essigbildung völlig zu unterdrücken. Man sollte daher als Zusatz nie einen anderen, als aus weinigen Flüssigkeiten dargestellten Essig benutzen. Es ist der Fall vorgekommen, daß die Essigbildung vollkommen sistirt wurde dadurch, daß in dem Essigraume gleichzeitig Holzessig verarbeitet wurde; nach der Entfernung des Holzessigs ging die Bildung ununterbrochen weiter.

Außerordentlich befördert wird dagegen die Essigbildung durch mäßige Wärme. Man kann annehmen, daß der Proceß regelmäßig zwischen 20 und 40° C. (circa 16 bis 30° R.) verlaufe. Je weiter die Temperatur sich, namentlich bei der Einleitung, dem höchsten Wärmegrade nähert, um so rascher ist die Essigbildung. Nach und nach kann man die äußere Wärme abnehmen lassen, da im Innern der Flüssigkeit, durch die Oxydation des Alkohols, Wärme frei wird, die den Inhalt der Essigfässer immer genügend hoch erhält. In kühlerer Jahreszeit muß das Local aber durch künstliche Heizung immer mäßig erwärmt werden; wie weit man diese Steigerung der Temperatur treiben will, hängt davon ab, wie sehr man die Verwandlung zu beschleunigen wünscht.

Kann man die Heizung durch abfallende Wärme erreichen, z. B. durch gemauerte Züge, in welche die Feuerung eines Dampfkessels geleitet wird, ehe sie in den Schornstein entweicht, so ist dieses am vortheilhaftesten. Anderenfalls muß ein Ofen vorhanden sein, dessen Masse aus schlechten Wärmeleitern besteht, welche die Wärme langsam ausstrahlen lassen und so plötzliche Temperaturschwankungen verhindern. In diesem Falle sollte man aber immer die Heizung des Ofens in das Innere des Locals legen, oder wenigstens den Ofen so einrichten, daß die zur Verbrennung des Heizmaterials dienende Luft aus dem Innern des Raumes genommen wird. Dadurch erreicht man eine kräftige Ventilation, man entfernt die eines Theils ihres Sauerstoffs beraubte Luft und schafft durch den Ofen immer wieder frische Luft herbei, welche für die Essigbildung so nöthig ist.

Weinessig. Dieser Essig wird ausschließlich in weinreichen Gegenden fabricirt, die bedeutendsten Fabriken sind in Orleans in Frankreich. Die Fässer, in welchen der Wein der Luft ausgesetzt wird, werden Mütter genannt; sie halten 200 bis 400 Quart Flüssigkeit und ruhen auf hölzernen Rahmen, die durch 18 Zoll hohe hölzerne oder steinerne Pfeiler getragen werden. Mehrere Fässer werden neben einander gelegt, und je nach dem Umfange des Geschäfts hat man 8, 10, 15 oder 20 Reihen, die das sogenannte Essigfeld bilden, wenn der Proceß in freier Luft ausgeführt wird. Am oberen Theile der Vorderseite eines jeden Fasses bohrt man zwei Löcher; das größere dient dazu, das Faß mit Wein zu füllen, sowie den fertigen Essig abzuziehen; das kleinere bewirkt die Circulation der Luft beim Füllen oder Leeren. Wegen des Wechsels der Witterung muß mit jeder Essigfabrik ein eigener geschlossener Gährungsraum verbunden sein, und auf diesen ist die Hauptaufmerksamkeit des Fabrikanten gerichtet. Ein Haupterforderniß des Gährungsraums ist, daß der Wein darin einer gleichmäßigen Temperatur ausgesetzt werden kann, und daß ein steter Luftwechsel in ihm stattfindet; die Ventilationslöcher sind so eingerichtet, daß man sie bei windigem oder kaltem Wetter schließen kann. Die Wände sind aus Ziegelsteinen oder anderem die Wärme schlecht leitenden Material aufgeführt und außerdem noch mit Brettern und Gips bekleidet. Niedrige Räume sind am meisten für diesen Zweck geeignet, denn in hohen Räumen muß man die Fässer ebenfalls sehr hoch legen, um sie den Schichten der wärmeren Luft im oberen Theile des Raumes aussetzen zu können. Die Erfahrung hat bewiesen, daß in hohen Räumen, wo man die Fässer in verschiedenen Höhen gelagert hat, die obersten stets am besten und am rascheſten arbeiten.

Um die Verwandlung des Weines einzuleiten, füllt man zuerst die Mütter ein Drittel mit siedendem, sehr starkem Essig, dieser bildet den Stamm oder die wahre Mutter; darauf fügt man 10 Quart Wein hinzu und überläßt die Mischung sich selbst. Nach acht Tagen ist der Wein in Essig verwandelt, darauf fügt man ein neues Quantum Wein hinzu; nachdem auch dieses sauer geworden, wird der Proceß so lange wiederholt, bis die Mütter mehr als halb voll geworden sind. Sobald dieser Punkt erreicht ist, zieht man mit einem Heber ein Drittel des Inhalts jeder Mutter — in manchen Fabriken aber nur 40 Quart — ab und läßt die Flüssigkeit in die Vorrathstonnen fließen; darauf fügt man wieder 10 Quart Wein hinzu, überläßt diese der Säuerung und so fort, so daß der Proceß nur selten unterbrochen zu werden braucht. Manche Fabrikanten lassen die Quantität des Essigs in den Müttern nicht so groß werden, sondern ziehen nach jeder sechsten oder achten Füllung

50 bis 60 Quart ab. Um eine regelmäßige und gute Essiggewinnung zu erzielen, muß man nie mehr Wein, als die oben angeführte Quantität beträgt, auf einmal in die Mütter bringen. Es ereignet sich manchmal, daß eine Füllung nach 8 Tagen noch nicht sauer geworden ist; dieses ließ sich früher um so weniger erklären, da die Fässer, in denen dieses stattfindet, eben so sorgfältig behandelt werden und eben so warm sind als die, in denen der Proceß auf die regelmäßige Weise stattfindet. Manchmal sind gerade die Fässer, welche sich im wärmsten Theile des Raumes befinden, am weitesten zurück oder träge, wie man diesen Zustand nennt. Es bleibt alsdann nichts übrig, als solche Fässer zu leeren und sie mit heißem starken Essig zu füllen, worauf die Essiggährung von Neuem beginnt und so regelmäßig fortschreitet, als in allen anderen Müttern. Manchmal kann man sich dadurch helfen, daß man eine Quantität stärkeren Wein hinzufügt oder die Temperatur steigert; dieses ist jedoch durchaus nicht als ein sicheres Mittel zur Hebung des Uebelstandes zu betrachten.

Die Ursache einer solchen periodischen Trägheit ist nach den S. 521 erwähnten Beobachtungen von Pasteur wohl in den meisten Fällen durch die Thätigkeit der Essigälchen zu erklären. So lange man den Einfluß des Essigpilzes nicht kannte, mußte diese Erscheinung unerklärlich sein, durch diese neuen Untersuchungen ist aber plötzlich Licht über die dunklen Vorgänge verbreitet.

Es ist empfohlen worden, die Mütter so viel als möglich zu isoliren und namentlich kein Eisen zur Construction der Fässer anzuwenden, da die Poren derselben mit Essig angefüllt werden; dieser kommt dann mit den Nägeln und Reifen in Berührung, löst diese auf und veranlaßt so die Zerstörung des Fasses und wird außerdem durch das entstehende Eisensalz verunreinigt und so zu manchen Zwecken untauglich gemacht.

Man überzeugt sich von dem Forschreiten der Gährung dadurch, daß man einen weißen, gebogenen Stock durch die vordere Oeffnung in das Faß führt und in die Flüssigkeit taucht; wenn der Stab beim Herausziehen mit einem dicken weißen Schaum — Essigblume — bedeckt ist, so nimmt man an, die Gährung sei vollendet; ist der Schaum dagegen roth, so fügt man eine neue Quantität Wein hinzu und steigert die Temperatur, bis die erwähnte Erscheinung eintritt. Im Sommer ist, namentlich im südlichen Frankreich, die Temperatur der Luft zur Essigbildung hinreichend, im Winter jedoch heizt man die Räume bis zu 27° C. durch Oefen, die sich in demselben Locale befinden, wodurch zugleich eine kräftige Ventilation bewirkt wird. Eine Temperatur zwischen 24 und 27° C. ist der Essigbildung am günstigsten. Bei einem regelmäßigen Betriebe erzeugen die Mütter jährlich eine ihrem doppelten Volum entsprechende Quantität Essig. Die Fässer werden durch den Absatz der unlöslichen Theile des Fermentes, durch die Anhäufung der Essigmutter und durch die Niederschläge des Weinsteins auf eine solche Weise angefüllt, daß es alle 6 bis 8 Jahre nothwendig ist, sie zu leeren und zu reinigen; nach einem noch längeren Zeitraume erfordert die ganze Fabrik eine Erneuerung, da die Fässer durch den Gebrauch mehr oder weniger abgenutzt werden; doch kann man annehmen, daß gute Fässer 25 Jahre lang benutzt werden können. Trüben Wein bringt man vor der Verarbeitung in einen großen, mit Buchenholzspänen angefüllten Bottich — das Klärfaß —, läßt ihn darin einige Zeit lang ruhen und zieht ihn endlich geklärt durch einen Hahn am Boden ab. Häufig ist der fertige Essig trübe; dieses ereignet sich namentlich leicht, wenn man mit schwachen Weinen arbeitet, da diese sehr viel organische Substanzen enthalten, die bei der Gährung zersetzt werden und dann in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Diesem Uebelstande begegnet man dadurch, daß man den fertigen Essig ebenso behandelt, wie den trüben Wein; durch diese Procedur wird der Essig vollkommen klar und für den Verkauf geeignet.

Dieses Verfahren, welches in Frankreich allgemein angewandt wird und unter dem Namen Methode von Orleans bekannt ist, wurde von Pasteur etwas modificirt. Diese Abänderungen sind folgendermaßen beschrieben.

Auf eine Flüssigkeit, bestehend aus Wasser, welchem 2 Proc. Alkohol und 1 Proc. Essig zugesetzt ist und welche außerdem eine Spur phosphorsaurer Alkalien und Erden enthält, wird der Essigpilz ausgesäet. Die kleine Pflanze entwickelt sich und bedeckt bald die Oberfläche der Flüssigkeit, ohne daß der geringste Platz leer bleibt. Gleichzeitig säuert sich der Alkohol. Sobald die Operation gehörig im Zuge, nämlich etwa die Hälfte des vorhandenen Alkohols in Essig verwandelt ist, setzt man jeden Tag Alkohol in kleinen Portionen oder Wein oder mit Alkohol vermischtes Bier zu. Sobald die Wirkung schwächer zu werden beginnt, wartet man die vollständige Säuerung des in der Flüssigkeit noch enthaltenen Alkohols ab. Man zieht dann den Essig ab und sammelt die Pflanze, um sie zu waschen und neuerdings zu benutzen.

Derselbe Apparat, Faß, Bottich wird mit frischer Flüssigkeit beschickt und die bei der früheren Operation gewonnene Pflanze darauf gebracht. Man darf dabei es aber nie der Pflanze an Alkohol fehlen lassen, weil sie sonst, wie oben erwähnt, den Sauerstoff an die Essigsäure abgeben und diese in Kohlensäure und Wasser verwandeln würde und weil damit auch zugleich eine Zerstörung des eigenthümlichen Aromas, welches den Weinessig charakterisirt, verbunden sein würde.

Außerdem muß die Pflanze möglichst bald nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen ist wieder verwandt werden, weil sie längere Zeit außer Berührung mit Alkohol ihre Thätigkeit zum größten Theil einbüßt. Eine andere nicht minder nothwendige Vorsichtsmaßregel besteht darin, nicht eine allzu starke Entwicklung der Pflanze zu veranlassen, weil sich sonst ihre Thätigkeit zu sehr steigern könnte, die dann ebenfalls die Zerstörung der Essigsäure in Gefolge haben könnte, selbst wenn noch Alkohol zugegen wäre.

Ein Bottich von 1 Quadratmeter Oberfläche, welcher 50 bis 100 Liter Flüssigkeit enthält, liefert täglich 5 bis 6 Liter Essig. Den Gang der Operation verfolgt man dabei mittelst eines in Zehntelgrade getheilten Thermometers, dessen Kugel in die Flüssigkeit taucht und dessen Scala außerhalb des Fasses ist.

Die zweckmäßigsten Gefäße sind runde oder viereckige

hölzerne Ständer von geringer Tiefe, die mit Deckeln versehen sind. An den Enden befinden sich zwei kleine Oeffnungen für den Zutritt der Luft. Zwei Röhren von Guttapercha, welche auf dem Boden des Ständers befestigt und seitwärts mit kleinen Löchern versehen sind, gestatten die alkoholischen Flüssigkeiten zuzusetzen, ohne daß man den Deckel abzuheben oder die auf der Oberfläche befindliche Pflanzenschicht zu stören braucht. Die Ständer, welche Pasteur anwandte, hatten einen Quadratmeter Oberfläche und 20 Centimeter Tiefe. Die Vortheile des Verfahrens waren nach ihm um so auffallender, je größere Gefäße er anwandte und je niedriger die Temperatur war.

Zur Ausbildung der Pilzpflanze ist die Anwesenheit von phosphorsauren Salzen und Ammoniak erforderlich. Arbeitet man mit Wein, Malzaufguß u. dgl. m., so sind sie in genügender Menge darin enthalten. Bei der Verwendung von Alkohol muß man sie aber direct zusetzen, indem man so viel phosphorsaures Ammoniak, phosphorsaures Kali und phosphorsaure Magnesia, als erforderlich ist, daß die Flüssigkeit $^1/_{10000}$ Proc. dieses Salzgemisches enthält, in etwas Essig löst und dieses hinzufügt. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß ein Zusatz von Brot, Rosinen, Getreidemalz sehr die Essigbildung bei der Verarbeitung von reinen alkoholischen Flüssigkeiten befördert. Dieses wird wahrscheinlich daher kommen, daß durch diese Zusätze den Flüssigkeiten die mineralischen Nährstoffe der Pilzpflanzen geliefert werden.

Malz-, Getreide-, Bieressig. Bevor bei uns die Spiritusfabrikation so weit ausgebildet war, als sie jetzt ist, und die Spirituspreise den jetzigen niedrigen Stand erreicht hatten, wurde der Essig ausschließlich aus Malzwürzen dargestellt. Die jetzt widersinnige Bezeichnung Essigsieder kommt aus damaliger Zeit, wo die Essigfabrikation die größte Aehnlichkeit mit der Bierbrauerei hatte. Gegenwärtig hat diese Fabrikationsmethode für uns kaum noch Interesse und ist von ganz untergeordneter Bedeutung, da sie wohl kaum mehr existirt. Es wird höchstens ein verdorbenes Bier durch Verwandlung in Essig einigermaßen verwerthet. In England ist es anders. Dort macht die Besteuerung des Spiritus seine Verwendung zur Essigfabrikation zur Unmöglichkeit und man ist dort auf die Verarbeitung von Getreide angewiesen. Der Malzessig unterscheidet sich vom Branntweinessig immer durch einen höchst unangenehmen faden Beigeschmack und vom Weinessig namentlich durch gänzlichen Mangel an Aroma. Er steht daher in der Qualität beiden sehr nach.

Die Malzessigfabrikation ist in allem Wesentlichen mit der Bierbrauerei identisch, mit dem Unterschiede jedoch, daß die Würzen nicht mit Hopfen versetzt und nicht gekocht werden. Das Malz oder eine Mischung von Malz und Getreide wird mit warmem Wasser so lange gemaischt, bis die Zuckerbildung beendigt ist. Alsdann wird klare Würze gezogen und die Treber ein- oder zweimal mit warmem Wasser gewaschen. Der erste Aufguß wird mit der Würze vereinigt, der zweite dient bei der folgenden Operation statt reinen Wassers. Die Würze wird dann bis zur Gährungstemperatur abgekühlt, wozu die in den Artikeln Alkohol und Bier beschriebenen Vorrichtungen dienen können, und mit Hefe versetzt.

Die reife Würze kommt dann zur Essiggährung. Diese wird meistens in geschlossenen Räumen, auf dieselbe Weise wie bei der Weinessigfabrikation vorgenommen. In England läßt man diesen Proceß aber auch häufig im Freien verlaufen und lagert zu dem Zweck die Fässer auf einem sogenannten Essigfelde. Die Operationen beginnen dort im Frühjahr und werden bis zum Herbste fortgesetzt.

Die Fässer werden in langen, parallelen Reihen, mit ihren offenen Spundlöchern nach oben, gelagert. Unter den Wegen, welche die Reihen der Fässer trennen, befinden sich Röhren, die mit dem Reservoir auf dem Boden des Brauhauses communiciren und die in der Mitte jedes Weges mit einem Ventil versehen sind. Beim Füllen wird ein Schlauch an das Ventil geschraubt, dessen anderes Ende in die Spundlöcher der Fässer gebracht wird; durch den hydrostatischen Druck fließt das Essiggut dann von dem Reservoir durch die Röhren und den Schlauch in die Fässer. Der Schlauch ist so lang, daß man damit alle Fässer einer Reihe erreichen kann, und wird durch einen Arbeiter geleitet, wie aus Fig. 555 ersichtlich ist.

Fig. 555.



In den Gährungsbottichen wird die geistige Gährung eingeleitet, indem man die Würze mit Hefe vermischt; hierdurch wird ein Theil ihres Zuckers in Alkohol verwandelt; die Vollendung des Processes geht aber erst in den Fässern vor sich, der Alkohol kommt sogleich bei seinem Entstehen mit Luft und einem Ferment in Berührung und wird daher nach und nach in Essig umgebildet. Nach einer gewissen Zeit ist die Essigbildung vollendet, worauf der Essig auf folgende Weise in die Vorrathsräume gebracht wird. Man legt an eine Seite der Fässer eine Rinne, in welche die Flüssigkeit durch Heber, deren kürzeres Ende in die Spundlöcher der Fässer gebracht wird, läuft; die Rinne hat ein geringes Gefälle nach dem einen Ende, wo sie in einen Bottich mündet, worin man den Inhalt von mehreren Fässern sammelt. Der Bottich ist durch einen Schlauch mit einer unterirdischen Röhre verbunden, die in dem Vor-

rathsgebäude endigt; diese wird durch eine Luftpumpe luftleer gemacht, wodurch der Essig durch den Schlauch in das Ventil der Röhre und endlich in das Fabrikgebäude fließen muß. Durch diese Einrichtung wird sämmtlicher Essig fortgeschafft, und auf eine scheinbar unsichtbare Weise. Aus den Vorrathshäusern wird der Essig gesammelt, von dort pumpt man ihn auf die Klärgefäße, um schleimige Substanzen und andere Unreinigkeiten durch Filtration abzuscheiden. Die Klärgefäße sind manchmal mit Stroh, Hobelspänen u. s. w. gefüllt, aber kein Mittel wirkt so gut, als die Weinkämme und Rappen, da man dadurch einen klareren, helleren Essig erhält, als durch irgend ein anderes Material.

In solchen Gegenden, wo nicht viel Weinbau betrieben wird, ist es schwierig, eine hinreichende Menge Rappen zu bekommen; hat man dieses aber erreicht, so werden sie auch mehr geschont und sorgfältiger behandelt, als irgend ein anderes Material.

Die Klärgefäße sind Bottiche, die einen Seihboden enthalten, auf diesen wird eine solche Quantität Rappen gebracht, daß der ganze innere Raum davon erfüllt wird. Unter dem falschen Boden ist ein Hahn, durch den die Flüssigkeit in eine neben dem Bottich befindliche Cisterne fließt; aus dieser bringt eine Pumpe die Flüssigkeit wieder auf den oberen Theil des Bottichs zurück. Dieser Kreislauf wird so lange wiederholt, bis der Essig den gewünschten Grad der Klarheit erreicht hat. Die zum Filtriren dienende Substanz schwindet allmälig und muß daher von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Der Essig wird durch diese Behandlung klar und hell und ist dann zum Verkauf fertig. Er wird von den Klärgefäßen in die großen Vorrathsbehälter gepumpt, erstere werden sogleich wieder mit frischem Essig angefüllt, um den Weintraubenabfall fortwährend zu benutzen.

Diese Methode wird jedoch nicht in England ausschließlich angewandt, sondern man findet dort auch verschiedene Modificationen der sogenannten Schnellessigfabrikation, wie wir später sehen werden.

Rübenessig. Die Fabrikation des Essigs aus Zuckerrüben ist schon seit langer Zeit ausgeübt und namentlich neuerdings wieder von Frankreich her empfohlen. Im Jahre 1841 erhielten Neale und Duyck in London ein Patent für diese Fabrikationsmethode. Nach der Darstellung des gegohrenen alkoholhaltigen Saftes unterscheidet sich ihr Essiggährungsverfahren dadurch von dem gewöhnlichen, daß sie durch die Mischung von gegohrenem Saft und Essig, welche sie beliebig erwärmen können, durch ein Gebläse einen continuirlichen Luftstrom treiben, wodurch die Essigbildung in sehr kurzer Zeit vorgehen soll. Die Erfinder beschrieben ihr Verfahren folgendermaßen:

Die Rüben werden, nachdem ihre Enden und Spitzen abgeschnitten sind, gründlich gereinigt und gewaschen und dann zu einem feinen Brei zerrieben, der in starke Säcke gefüllt wird. Die Säcke werden in eine hydraulische Presse gebracht und so lange gepreßt, bis der sämmtliche Zuckersaft aus dem Brei entfernt ist. Das specifische Gewicht dieses Saftes variirt zwischen 1,035 und 1,045° des Hydrometers, man fügt so viel Wasser hinzu, bis es nur noch 1,025° zeigt, und kocht dann eine kurze Zeit lang. Der gekochte Saft wird darauf rasch bis auf 16° C. abgekühlt und in die Gährungsbottiche gebracht; um die Weingährung einzuleiten, versetzt man jede 100 Quart Flüssigkeit mit einem halben Quart Hefe. Sobald die Gährung vollendet ist, pumpt man das Liquidum in die Säuerungsgefäße und verwandelt es in Essig. Das Säuerungsgefäß ist in diesem Falle ein starker Bottich von fast 100,000 Quart Inhalt, in dessen unterem Theile eine Rose oder ein umgekehrter durchlöcherter kleiner Kegel, der mit einem Blaseapparat in Verbindung steht, angebracht ist; um die Flüssigkeit erwärmen zu können, geht ein an einem Ende offenes Dampfrohr bis auf den Boden des Bottichs. Das Innere des Fasses ist durch mehrere durchlöcherte Deckel in Abtheilungen getheilt; im Deckel ist ein Ventil, welches sich beim geringsten Drucke von innen nach außen öffnet; das Faß enthält endlich noch ein Thermometer, dessen Kugel in die Flüssigkeit taucht, an dem die Temperatur aber von außen beobachtet werden kann. Um die Würze mit diesem Apparat in Essig zu verwandeln, bringt man zuerst 8000 Quart fertigen Essig, der als Ferment wirkt, in den Bottich, fügt eine gleiche Menge gegohrenen Saft und etwas Hefe hinzu und setzt die Blaseapparate in Bewegung. Die Luft wird durch die vielen kleinen Oeffnungen in den falschen Böden sehr mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht, sie giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an den Alkohol ab, um ihn in Essigsäure zu verwandeln; der Ueberschuß entweicht durch das Ventil im Deckel des Bottichs. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit unter 21° C. sinkt, so läßt man einen Dampfstrom eintreten und erhält die Wärme zwischen 21 und 27° C. Auf diese Weise wird der Alkohol der Flüssigkeit in wenig Tagen oxydirt sein; man bringt dann wieder zu dem fertigen Essig noch 16000 Quart gegohrenen Saft und wiederholt dieselbe Behandlung, wodurch die ganze Quantität sehr bald sauer wird. Sobald dieses geschehen ist, fügt man neue Mengen gegohrenen Saft hinzu und verwandelt diese in Essig, bis der Bottich 100,000 Quart Flüssigkeit enthält, dann zieht man 30,000 Quart Essig ab und füllt das Faß von Neuem. Die Essigbildung geht ohne Unterbrechung vorwärts; man beschleunigt den Proceß aber bedeutend, wenn man stets einen Vorrath von 60,000 Quart fertigem Essig im Apparate hat. Das fertige Product klärt man entweder durch Lagern, oder durch Filtration durch früher beschriebene Klärgefäße.

Im „Technologiste“ (December 1857, 132; Wagner's Jahresbericht 1857, 326) wird folgende Anleitung zur Darstellung des Rübenessigs gegeben:

Die Darstellung zerfällt in zwei Theile, nämlich die Gewinnung einer alkoholischen Flüssigkeit und die Umwandlung derselben in Essig. Die alkoholische Flüssigkeit kann man aus rohem oder geläutertem Rübensaft darstellen. Bei der Läuterung verfährt man auf folgende Weise: Man erhitzt den gepreßten Saft auf 85 bis 90° C. und scheidet wie bei der Zuckerfabrikation durch Kalk oder durch Gerbsäure, wodurch die größte Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Saftes entfernt wird. Man setzt zu dem Safte in dem Maße, wie er die Pressen verläßt, eine Gerbsäurelösung im Verhältniß von 30

Centiliter auf 100 Liter Saft. (Die Concentration der Gerbsäurelösung ist nicht angegeben.) Während der Saft im Kessel vermischt wird, setzt man demselben auf 100 Liter noch 10 bis 11 Grm. Schwefelsäure von 66° B., die vorher mit ihrem zwanzigfachen Gewicht Wasser verdünnt ist, zu. Man läßt den Saft eine Viertelstunde lang kochen und dampft ihn nach dem Filtriren auf 10 bis 11° B. ein. Man filtrirt ihn dann nochmals, läßt auf 20 bis 21° C. erkalten, fügt auf 100 Liter 6,5 Grm. Weinsäure hinzu, läßt ihn in eine Kufe fließen und bringt ihn durch Hefe in Gährung.

Will man keine Läuterung anwenden, so setzt man den rohen Saft durch Hefe in Gährung. Sobald dieselbe nachläßt und nur noch wenig unzersetzter Zucker vorhanden ist, zieht man die klare Flüssigkeit von dem Bodensatz ab und setzt ihr, wenn sie zur Essigbildung dienen soll, auf je 100 Liter 5 Grm. Kochsalz zu.

Jede dieser Methoden soll nach unserer Quelle ein gutes Resultat geben, aber die Combination beider Methoden liefert ein Product von besserem Geschmack, als das Verfahren mit Läuterung allein, und verdient vor dem Verfahren ohne Läuterung den Vorzug. Die alkoholische Flüssigkeit kann auf beliebige Weise, auf Fässern oder nach der Schnellessigfabrikationsmethode gesäuert werden.

Nach Leplay läßt man nicht den Saft, sondern die in Streifen geschnittenen Rüben gähren, indem man dieselben in bereits in Gährung befindlichen Rübensaft eintaucht. Ist die alkoholische Gährung vorüber, so zapft man die gegohrene Flüssigkeit ab. Der Gährungsbottich ist nun mit Rübenstücken angefüllt, welche mit großer Begierde Sauerstoff absorbiren. Nach einiger Zeit ist aller Alkohol in dem Zellgewebe der Rüben in Essigsäure übergegangen, welche auf zweierlei Weise aus den Rübenschnitten abgeschieden werden kann, nämlich:

1) Die Runkelrübenstücke werden nach der Essiggährung aus den Bottichen herausgenommen, hierauf in einen Destillirapparat, wie er zum Branntweinbrennen benutzt wird, gebracht und mittelst Wasserdampf, wie zur Gewinnung von Alkohol, destillirt. Als Product der Destillation gewinnt man destillirten Essig von sehr angenehmem Geruch und Geschmack und von großer Reinheit; derselbe ist nicht allein als Speiseessig, sondern auch zu industriellen Zwecken anwendbar. Er wird um so stärker und concentrirter, je zweckmäßiger man den Dampf durchströmen läßt, d. h. je höher die Lage der Stücke und je langsamer die Destillation geleitet wird.

Der von Leplay beschriebene Destillirapparat für Branntwein aus Runkelrüben kann zu dieser Destillation ohne irgend eine Aenderung angewandt werden, nur muß der Kühler inwendig verzinnt oder besser aus reinem Zinn verfertigt sein.

2) Der Essig wird durch das sogenannte Maceriren aus den Runkelrübenstücken ausgezogen. Zu diesem Behufe werden nach beendigter Essiggährung die Zuglöcher am unteren Theile des Bottichs geschlossen; dann läßt man von oben Wasser durch ein Sieb, wodurch es in feine Tröpfchen zertheilt wird, auffließen. Dieses Wasser dringt nach und nach in alle Zellen ein und verdrängt den Essig, welcher sich dann im unteren Theile des Bottichs in mehr oder minder concentrirtem Zustande ansammelt.

Ist der Essig, der sich im unteren Theile des Bottichs sammelt, nicht concentrirt genug, so schließt man den Hahn und füllt den Bottich ganz mit Wasser an, so daß alle Rübenstücke davon bedeckt sind. Nach einiger Zeit läßt man sodann die so entstandene saure Flüssigkeit zum Regen vertheilt auf eine neue Portion von gesäuerten Rübenstücken fließen und fährt fort, bis man einen Essig von gewünschter Stärke dadurch erzielt hat. Die auf solche Weise einmal behandelten Rübenstücke übergießt man in den Bottichen so oft mit frischem Wasser, bis alle Säure aus denselben ausgezogen ist. Man kann sich außerdem auch der gewöhnlichen Verdrängungsmethode zum Auslaugen der Runkelrübenstücke bedienen, wie dieselbe in verschiedenen Etablissements zur Ausziehung des Runkelrübensaftes angewendet wird. Auch der gegohrene Saft der Runkelrüben läßt sich mit Leichtigkeit in Essig überführen, und zwar auf folgende Weise: Wenn die Essiggährung der in den Bottichen befindlichen Runkelrübenstücke beendet ist, so läßt man den von den Runkelrüben abgezogenen gegohrenen Rübensaft durch einen Durchschlag von oben auf die im Bottich befindlichen gesäuerten Runkelrübenstücke fließen, wo er nun ebenfalls in die saure Gährung übergeht. Zur regelmäßigen Einleitung dieser Operation ist es jedoch nothwendig, daß der gegohrene Saft in fein vertheiltem Zustande in den Bottich gelange, und zwar in solcher Menge, daß die Circulation der Luft dadurch nicht unterbrochen wird, also fortwährend Luft in den Zwischenräumen der Rübenstücke bleibt. Der Abfluß des gegohrenen Runkelrübensaftes muß so eingerichtet sein, daß die Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden des Bottichs sammelt, vollständig in Essig verwandelt ist. Will man den Säuregehalt des auf diese Art bereiteten Essigs verstärken, so genügt es, dem Runkelrübenweine, dessen Säuerung man zu bewerkstelligen gedenkt, 1 bis 4 oder 5 Proc. Alkohol zuzusetzen, welcher dann ebenfalls in Essigsäure übergeht. Die gesäuerten Runkelrübenstücke sind ein sehr kräftiges Ferment zur sauren Gährung, sie besitzen die Eigenschaft, mit Wasser verdünnten Alkohol ebenfalls zur Essiggährung anzuregen, und zwar in weit sichererer und schnellerer Weise, als dies bei der bis jetzt gebräuchlichen Methode der Fall ist. Die auf diese verschiedenen Weisen bereiteten Essigsorten können, nachdem sie auf den Säuregehalt der im Handel gebräuchlichen Essigarten gebracht worden sind, mit Vortheil anstatt Wein- und Holzessig benutzt werden. Der Verfasser ermittelt den Säuregehalt mittelst einer titrirten Aetznatronlösung und Lackmuspapier, was das Fortschreiten der sauren Gährung mit der größten Leichtigkeit zu verfolgen gestattet. Nachdem in den Runkelrübenstücken die Essiggährung beendigt ist, können dieselben auch zur Bereitung von Bleizucker, Grünspan und anderen essigsauren Salzen benutzt werden, wie dies mit den Weintrebern geschieht; nur geht die Operation rascher von Statten und die Producte werden reiner.

Alle zuckerhaltigen und fleischigen Pflanzenstoffe können der Essiggährung, so wie sie beschrieben worden, unterworfen und zur Fabrikation eines mehr oder weniger reinen Essigs verwendet werden, wie z. B. die ge-

wöhnlichen Rüben, Möhren, Pastinaken, Topinamburs, Zuckerrohr, Mais, Sorghum u. s. w. Die Essigfabrikation, welche in Obigem beschrieben worden, gewährt im Vergleich mit dem gewöhnlichen Verfahren folgende Vortheile: 1) erzielt man eine vollständigere und schnellere Umwandlung in Essigsäure mit weniger Verlust an Alkohol; 2) vermeidet man während der sauren Gährung die faulige, welche der Qualität des Erzeugnisses schadet; 3) gewinnt man Erzeugnisse von verschiedener Reinheit und Stärke, je nachdem dieselben zum Genusse oder zu gewerblichen Zwecken Verwendung finden sollen; endlich 4) erspart man die gewöhnlich nöthigen Manipulationen, indem die auf einander folgenden Operationen in einem und demselben Apparate stattfinden können.

Branntweinessig. Die Darstellung des Essigs aus Branntwein oder Spiritus, also aus fertig gebildetem Alkohol wird auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt. Die ältere oder langsame Methode ist im Wesentlichen mit der für Malzessig beschriebenen identisch. Die neuere oder schnelle Methode oder Schnellessigfabrikation bewirkt die Umwandlung des Alkohols in Essig dadurch, daß man ihn in sehr dünnen Schichten der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs aussetzt. Die Schnellessigfabrikation beschränkt sich aber nicht ausschließlich auf die Verarbeitung von reinen spirituösen Flüssigkeiten, sondern sie kann auch auf die Säuerung von Rübensaft, Malzwürzen angewandt werden, wiewohl nicht mit demselben günstigen Erfolg wie bei jenen, da die Gegenwart von viel schleimigen Stoffen Hindernisse bei der Schnellessigfabrikation bereiten kann.

Die langsame Essigfabrikation hat dieselben Utensilien wie die Weinessigfabrikation. Hölzerne gut ausgelohte und zuerst mit heißem Essig getränkte Fässer, mit offenem Spundloch oder loser Bedeckung des Spundloches, mit oder ohne seitliche Oeffnung zum Zutritt der Luft; oder Fässer, welche man auf den einen Boden gestellt hat, während der andere herausgenommene Boden als Deckel dient; oder endlich Töpfe von Steinzeug. Kleinere Fässer werden im Allgemeinen für zweckmäßiger gehalten als größere, da in diesen die Flüssigkeit der Einwirkung der Luft eine größere Oberfläche darbietet als bei jenen. Man wählt deshalb Fässer von 60 bis 90 Quart Inhalt oder Steintöpfe von nur 12 bis 16 Quart. Letztere sollen sich vorzüglich zur Fabrikation von sehr starkem Essig eignen.

Die Fässer werden auf hölzernen Gerüsten so in den Essigstuben gelagert, daß ihr Inhalt leicht mittelst eines Hahnes oder Hebers abgezogen werden kann. Möglichst sorgsame Regelung der Temperatur ist wesentliches Bedingniß zur gleichmäßigen Umwandlung des Alkohols; man hat daher jede Abkühlung der Essigräume möglichst zu vermeiden und Zugluft zu verhindern.

Als Essigferment dient im Wesentlichen fertiger Essig, der in verschiedenen Verhältnissen dem wäßrigen Weingeist zugesetzt ist. Durch Hinzufügung von einigen Brotscheiben oder Bierwürze oder eines Rosinenaufgusses kann man in vielen Fällen die Essigbildung beschleunigen. Den Einfluß, welchen solche Stoffe ausüben können, haben wir oben S. 525 beschrieben.

Die Mischung von schwachem Weingeist und Essig bezeichnet man als **Essiggut**. Dieses ist nach **Otto** zu bereiten aus Branntwein oder Spiritus, dem so viel weiches Wasser zugesetzt wird, daß die Mischung 6 bis 7 Proc. Alkohol oder Grade nach **Tralles** zeigt, und diesem schwachen Weingeist fügt man dann ein Viertel oder die Hälfte seines Volums Essig zu.

Das Essiggut wird auf 35 bis 40° C. erwärmt und dann in die Fässer gebracht, welche aber, um der Luft genügenden Zutritt zu lassen, nur bis zu etwa drei Viertel ihres Inhalts gefüllt werden dürfen. Nach wenigen Tagen bemerkt man an den Spundlöchern der Fässer einen stechend sauren Geruch und einen Anflug von Feuchtigkeit an den Steinen oder Schiefern, mit denen man die Spundlöcher zu bedecken pflegt. In Folge der eingetretenen Essigbildung steigert sich die Temperatur und erhält sich während des ganzen Verlaufs um einige Grade über der der Essigstube. Erst nachdem fast aller Alkohol in Essig verwandelt ist, sinkt die Temperatur der Flüssigkeit, und hierdurch, sowie durch den rein sauren Geschmack und Geruch, wie endlich durch die von selbst eintretende Klärung der Flüssigkeit ist die Beendigung des Processes angezeigt.

Die Dauer der Essigbildung hängt, wenn dieselbe sonst normal verläuft, davon ab, wie hoch man die Temperatur der Essigstube hat. Nach **Otto** wird die obige Mischung bei einer Temperatur von 35 bis 38° C. (28 bis 31° R.) etwa 2 bis 4 Wochen, bei 30 bis 35° C. (24 bis 28° R.) 4 bis 8 Wochen, bei 22 bis 30° C. (18 bis 24° R.) 8 bis 16 Wochen gebrauchen, um vollständig in Essig verwandelt zu werden.

Man sieht, daß diese Methode sich wesentlich von der von Orleans (Weinessig) unterscheidet, und zwar dadurch, daß man hier die Gesammtmenge des Alkohols gleich auf einmal zur Säuerung bringt, während nach der Methode von Orleans der Alkohol oder, was dasselbe ist, der Wein in kleinen Portionen zugefügt wird, in dem Maße, wie sich der vorhandene Alkohol vollständig in Essigsäure verwandelt hat. Ist die Essigsäure das wirksame Ferment, so ist gewiß die Methode von Orleans die rationellere, da bei dieser eine große Menge von fertiger Essigsäure auf jedesmal kleine Mengen von Alkohol wirken kann, diese dadurch um so rascher zersetzt werden müssen.

Schnellessigfabrikation. **Boerhave** führte eine Methode ein, die noch in manchen Gegenden befolgt wird. Der zu diesem Zwecke erforderliche Apparat besteht aus zwei 9 Fuß hohen und 4 Fuß weiten Bottichen, die auf 18 Zoll hohen Unterlagen ruhen. Einen Fuß über dem Boden eines jeden Fasses ist ein durchlöcherter Deckel oder ein hölzerner Rost angebracht; auf diesen bringt man so viel Weintraubenkämme und Rappen, daß der ganze innere Raum davon eingenommen wird. Den einen Bottich füllt man darauf ganz, den anderen aber nur halb mit Wein; nach 24 Stunden zieht man durch einen Hahn aus dem vollen Bottich so viel Flüssigkeit ab, als erforderlich ist, den anderen halbvollen ganz voll zu machen; 24 Stunden später bringt man dieselbe Menge Flüssigkeit wieder auf das erste Faß zurück. Die Umfüllung der Flüssigkeit wird alle 24 Stun-

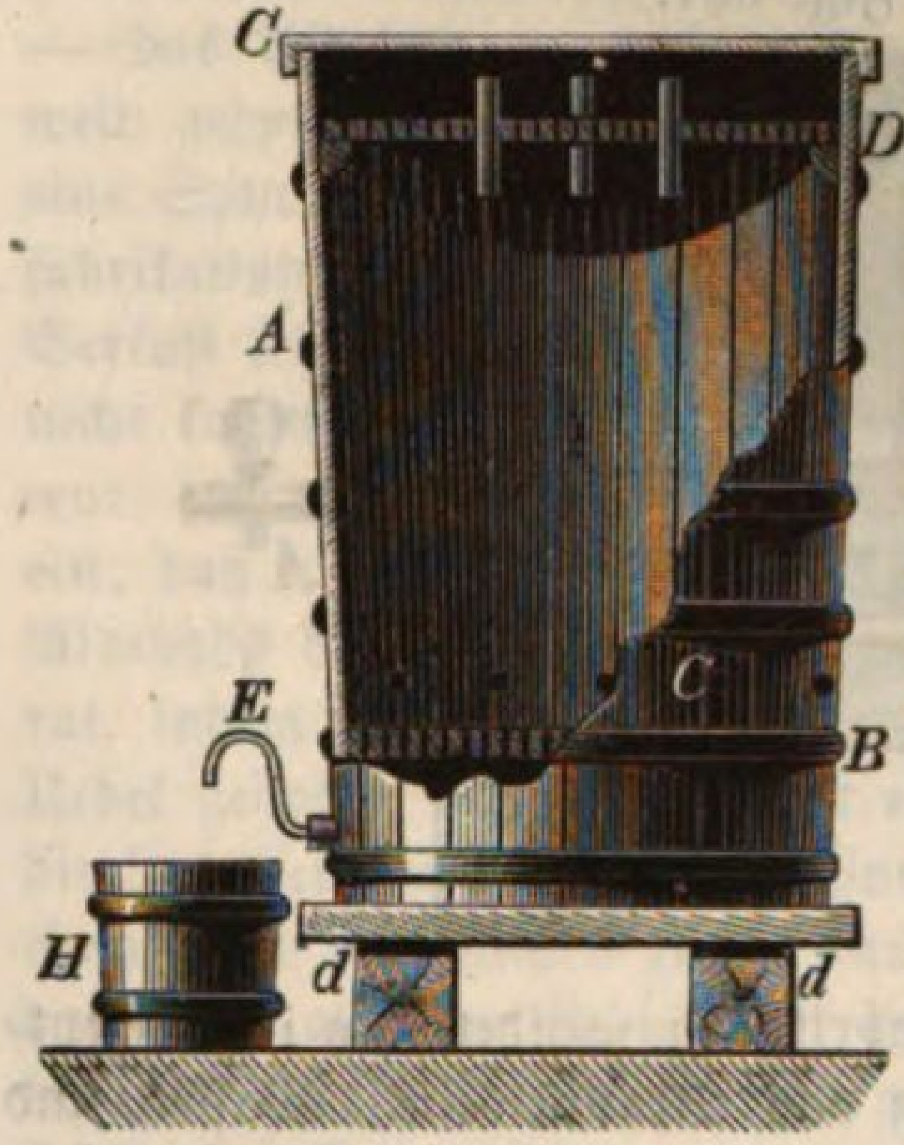
den wiederholt, bis aller Wein in Essig verwandelt ist. Am dritten oder vierten Tage bemerkt man, daß in dem halbvollen Fasse eine Einwirkung stattfindet. In dem vollen Bottich nimmt die Gährung und die Temperatur aber nur langsam zu, da die innere Bewegung nur jeden zweiten Tag in jedem Fasse stattfindet. Die Beendigung des Processes erkennt man an der Temperaturabnahme des halbvollen Fasses, und daran, daß dieses nicht mehr so saure Dünste ausstößt, als während der Zeit seiner Thätigkeit. Man zieht den Essig ab, sobald man das Ende der Operation bemerkt, und bringt ihn in Lagerfässer zum Klären. Im Sommer ist der Wein in 14 Tagen in Essig verwandelt, im Winter ist aber natürlich ein längerer Zeitraum erforderlich. Die Temperatur in dem halbvollen Fasse sucht man auf 27° C. zu erhalten, sollte sie auf 29° C. steigen, so wechselt man die Flüssigkeiten alle 12 Stunden und bedeckt den halbvollen Bottich mit einem hölzernen Deckel, um den Zutritt der Luft und auf diese Weise den zu raschen Fortschritt der Gährung zu verhüten, da sich sonst das Aldehyd oder der halbfertige Essig verflüchtigen würde, wodurch man als Resultat eine fade, sauer, aber nicht angenehm schmeckende Flüssigkeit erhalten würde. Wenn man in den Bottichen eine gleichmäßige Temperatur, von 26° C. hat und die Flüssigkeiten alle 12 Stunden wechselt, so kann die Essigbildung in 8 bis 10 Tagen vollendet werden.

Die raschere Verwandlung des Alkohols in Essig beruht bei dieser Methode darauf, daß in dem halbvollen Fasse der Alkohol in einer sehr großen Oberfläche der Luft dargeboten wird, so daß diese weit mächtiger darauf einwirken kann, als in einem Fasse, wo nur der Flüssigkeitsspiegel den Raum von wenigen Quadratfußen einnimmt. In den Boerhave'schen Bottichen sind alle Traubenkämme ganz mit der alkoholischen Flüssigkeit durchdrungen; läßt man dann die Flüssigkeit so weit abfließen, daß das eine Faß nur halb gefüllt ist, so muß eine energische Orydation eintreten, weil die Luft in alle kleinsten Zwischenräume der Traubenkämme eindringt.

In der neueren Essigfabrikation, die im Jahre 1823 von Schützenbach eingeführt wurde, ist das Princip der Boerhave'schen Methode beibehalten, insofern, als das Essiggut dabei über eine verhältnißmäßig große Oberfläche ausgebreitet wird; sie unterscheidet sich jedoch von jener dadurch, daß ein Stillstand nicht eintritt und die Oberflächen nie ganz in das Essiggut eingetaucht werden. Als Vertheiler der Flüssigkeit wendet man fast allgemein Hobelspäne von Buchenholz an, jedoch hat man auch mit Kohks oder Holzkohlen günstige Erfolge erlangt; am besten und raschesten soll jedoch die Essigbildung verlaufen, wenn man nach Mühling (für Baiern 1856 patentirt) abwechselnde Schichten von Buchenholzspänen und dünnen Weinreben anwendet.

Die Buchenholzspäne werden aus etwa 1 Fuß langen Klötzen von grünem Holz mittelst eines Stoßhobels so gehobelt, daß sie zu Spiralen sich aufrollen, dann mit Wasser ausgelohet und vollständig getrocknet. Will man Kohks anwenden, so müssen diese vorher mit starker Salzsäure übergossen und mit Wasser wieder ausgewaschen werden, um das in den Kohks enthaltene Eisen zu entfernen, welches sonst den Essig verunreinigen und zu vielen Zwecken unbrauchbar machen würde. Holzkohlen hat man mit Wasser zu waschen, um die löslichen Aschenbestandtheile zu entfernen.

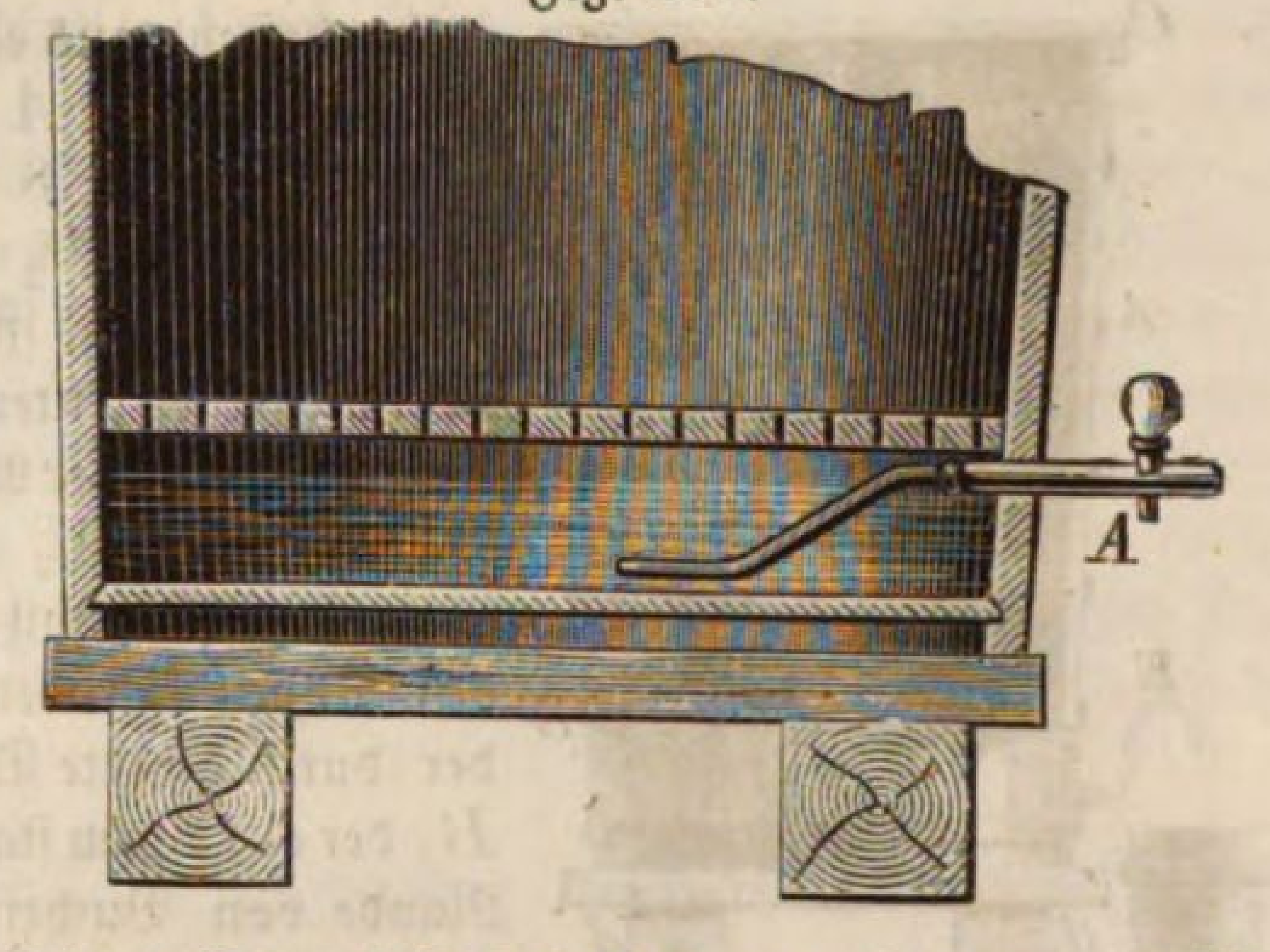
Fig. 556.



Der Essigbilder, in Fig. 556 dargestellt, besteht aus einem großen Bottich A aus Eichenholz, der 8 Fuß hoch, unten $3\frac{1}{2}$ und oben 4 Fuß weit ist; er ruht auf einer Unterlage dd von Holz oder Mauerwerk, die $1\frac{1}{2}$ Fuß hoch ist. 18 Zoll von dem Boden befindet sich der durchlöcherte Deckel B, der auf einem starken Rande von Buchenholz ruht; 2 Zoll über diesem sind 8 bis 10 Löcher C gebohrt, die in gleichen Dimensionen um das ganze Faß herum vertheilt sind; um zu verhindern, daß die an den Seiten herabfließende Flüssigkeit nicht aus dem Apparate herausgelangen könne, haben die Löcher einen geringen Fall von außen nach innen. Bei D, einen Fuß unter dem Deckel, ist ein zweiter starker Rand aus Buchenholz, der einen zweiten mit zahlreichen kleinen Löchern durchbohrten Boden trägt, welcher wasserdicht in das Innere des Fasses eingefügt ist, die Löcher desselben sind 1 Zoll weit von einander entfernt. Der Raum zwischen diesen beiden Böden ist mit Hobelspänen gefüllt. In den oberen Schichten der Späne ist ein langes Thermometer angebracht, dessen Kugel sich wo möglich in dem Mittelpunkte des Essigbilders befindet, wodurch man auswendig die Ab- und Zunahme der Temperatur im Innern des Fasses beobachten und dadurch die Beschleunigung oder Verzögerung der Orydation des Alkohols controliren kann. In den Deckel D sind außer den vielen kleinen noch sechs $1\frac{1}{2}$ Zoll weite Löcher gebohrt, die 9 Zoll lange hölzerne oder besser gläserne Röhren enthalten; letztere dienen als Schornsteine, um die entsauerstoffte Luft aus dem Apparate zu entfernen. Ein eichener Deckel C schließt den Apparat; er hat in der Mitte eine trichterförmige Oeffnung, die beliebig weit geschlossen oder geöffnet werden kann; diese dient dazu, die Flüssigkeiten in den Apparat zu bringen, aber auch dazu, den Luftzug zu reguliren, so daß der Proceß, wenn er zu rasch von Statten gehen sollte, verlangsamt, und wenn das Gegentheil stattfindet, verstärkt werden kann. 2 Zoll vom untersten Boden des Essigbilders ist die Glasröhre E angebracht; sie ist so gebogen, daß der aufrecht stehende Schenkel fast bis zur Höhe des unteren durchlöcherten Deckels reicht, dann weicht sie nach außen ab, so daß die Flüssigkeit, sobald ihre Oberfläche den mit dem höchsten Punkt der Röhre correspondirenden Platz im Fasse einnimmt, aus dieser in das untergestellte Gefäß H abfließen kann. Eine andere Form der Abflußröhre ist in Fig. 557 dargestellt, sie erfüllt denselben Zweck. Wenn Alles auf diese Weise vorgerichtet ist, bringt man heißen Essig durch die trichterförmige Oeffnung im Deckel des Essigbilders und läßt ihn ein oder

zwei Tage lang hindurchströmen, um die Späne und Wände des Fasses mit Essig zu tränken, der für die später durchfließende alkoholische Flüssigkeit als Ferment dient.

Fig. 557.



Bei der Schnellessigfabrikation wendet man im Wesentlichen dieselbe Mischung von Branntwein, Wasser und Essig, wie bei der langsamen Methode an, vgl. S. 519. Dieses Essiggut wird in kleinen Quantitäten, etwa jede Stunde 6 bis 8 Quart, in die obere Oeffnung des Essigbilders gegossen. Es vertheilt sich dann über die Späne, fließt von einer Schicht durch die andere und kommt endlich am Boden an.

Durch die erste Filtration ist schon ein Theil des Alkohols oxydirt, aber bei Weitem noch nicht der ganze Gehalt; um dieses zu erreichen, wiederholt man dieselbe Procedur von Neuem, indem man entweder die durchgelaufene Flüssigkeit auf denselben Essigbilder zurückbringt, oder indem man sie successive durch mehrere andere laufen läßt, bis der Essig fertig ist. Häufig bringt man den theilweise gebildeten Essig in ein zweites Faß und von diesem wieder auf das erste zurück, während das zweite dann frisches Essiggut erhält. Dieses Zusammenarbeiten von zwei Fässern hat den Vortheil, daß das neu hinzukommende Essiggut die Zwischenräume der Späne theilweise mit einem verhältnißmäßig starken Essig durchdrungen findet, der jenem dann als Ferment dient. Mit 10 Fässern, die ein Mann bedienen kann, kann man täglich 600 Quart Essig erzeugen.

Im Anfang heizt man die Essigstube auf 38° C. und erwärmt das Essiggut auf 50 bis 52° C.; sobald aber die Essigbildung regelmäßig im Gange ist, erhält man die Temperatur des Raumes auf 21° C. und die des Essiggutes auf 26 bis 27° C. Bei gutem Gange des Apparats steigert sich die Temperatur im Innern des Fasses durch die rasche Oxydation des Alkohols auf 38 bis 42° C., daher hat man durch das Thermometer die beste Controle über den Proceß. Durch einen größeren Zusatz von Alkohol zum Essiggute wird der Essig stärker, wie schon oben gesagt wurde; es ist aber zweckmäßiger, die größere Quantität Alkohol erst zu dem Essig hinzuzufügen, nachdem er schon zweimal durch die Fässer gegangen ist, und dann dieses Gemisch zum dritten Male auf den Essigbilder zu bringen; sollte auch dieses noch nicht genügen, so fügt man zu dem Producte einige Procent Alkohol mehr hinzu und unterwirft es derselben Procedur zum vierten und fünften Male und erhält dann den sogenannten Essigsprit.

In fast allen Fabriken kommen geringe Modificationen dieser Methode vor; so wird bald ein größerer, bald ein geringerer Gehalt an Alkohol angewandt, bald wird stündlich, bald zweistündlich oder in noch längeren Zwischenräumen aufgegossen u. dgl. m. Gießt man nur alle zwei oder drei Stunden auf, so muß dann auch natürlich zwei- oder dreimal so viel Essiggut genommen werden, welches eine so viel raschere Filtration veranlaßt und gewiß nicht zweckmäßig ist. Vortheilhaft ist aber ein Vorschlag von Otto, nach welchem man nicht gleich von vornherein die Gesammtmenge des Alkohols anwendet, sondern einen Theil desselben zurückbehält und ihn erst nach dem einmaligen oder zweimaligen Durchgange zugiebt. Gesetzt man wollte aus 6 Th. Wasser, 1 Th. Branntwein von 50 Proc. Tralles und 2 Th. Essig 180 Quart Essiggut anstellen, so hätte man 20 Quart Branntwein, 40 Quart Essig und 120 Quart Wasser anzuwenden. Statt dessen kann man aber nach Otto 20 Quart Essig, 137 Quart Wasser und 15½ Quart Alkohol zur ersten Mischung nehmen. Nachdem diese einmal den Essigbilder passirt hat, fügt man noch 7½ Quart Branntwein zu, läßt zum zweiten Male durch den Apparat gehen und vermischt dann nochmals mit 2½ Quart Branntwein. Nach dem dritten Durchgange erhält man dann einen Essig, zu dem auf 182½ Quart Mischung 25½ Quart Alkohol verwandt sind, während 20 Quart Essig gespart werden.

Bei dem oben erwähnten Verfahren von Mühling (Wagner's Jahresbericht 1856, 270) kommen zwei Essigbilder von 7 Fuß Höhe und 2½ resp. 3 Fuß Durchmesser zur Verwendung. Auf dem eigentlichen Essigbilder befindet sich ein mit demselben dicht zu verbindender Aufsatz, der Siebböden zur Vertheilung des Essiggutes enthält. Dieser Aufsatz ist mit einem Deckel dicht verschlossen, es führt aber von dem Deckel ein Rohr ins Freie, um die entsauerstoffte Luft abzuleiten. Die Füllung besteht aus Buchenholzhobelspänen und Weinreben, von denen die letzteren in drei bis vier Zoll lange Stückchen geschnitten werden, die stärkeren werden außerdem von ihrer Rinde befreit und gespalten. In den Bottich kommt zunächst eine einen halben Fuß starke Lage von Hobelspänen, diese werden mit gutem Essig befeuchtet, durch ein Haarsieb mit einer Mischung von feingepulvertem Weinstein und krystallisirter Weinsäure bestreut und fest eingetreten; hierauf kommt eine gleich hohe Lage mit Essig befeuchteter Weinreben, die ebenfalls mit Weinstein bestreut und fest eingetreten wird. So fährt man fort mit der Füllung bis zum Rande des Ständers. Auf je zwei Essigbilder von den angegebenen Größen gebraucht man 2 Pfd. Weinstein und ½ Pfd. Weinsäure. Die weitere Einsäuerung geschieht wie bei den gewöhnlichen Essigbildern durch Aufgießen von heißem Essig.

Das Essiggut besteht aus 180 Maß Wasser, 6 Maß Spiritus zu 32° Beck (88° Tr.), 18 Maß Essig, ¾ Pfd. Syrup oder Honig und 3 Lth. Weinsäure. Bei der Fabrikation arbeiten immer zwei Essigbilder zusammen, die mit A und B bezeichnet werden mögen. Morgens um 4 Uhr kommt ein Aufguß von 20 Maß auf A, um 5 Uhr desgleichen. Um 6 Uhr werden 20 Maß von A abgegossen und auf B gebracht und sogleich wieder 20 Maß frisches Essiggut auf A gebracht. Um 7 Uhr erfolgt ein Kreuzguß, es werden nämlich zugleich

20 Maß von A abgezogen, die dann nach B kommen, und 20 Maß von B abgelassen und auf A gebracht. Um 8 Uhr bringt man wieder 20 Maß von A auf B und 20 Maß Essiggut auf A, um 9 Uhr desgleichen. Um 10 Uhr erfolgt ein Kreuzguß, um 11 Uhr werden 20 Maß von A auf B und 20 Maß Ansatz auf A gebracht, um 12 Uhr ebenso. Um 1 Uhr Rast. Um 2 Uhr Kreuzguß, um 3, 4 und 5 Uhr je 20 Maß Ablaß von A auf B und 20 Maß Essiggut auf A, um 6 Uhr Kreuzguß, um 7 Uhr 20 Maß von A auf B und 20 Maß Essiggut auf A. Jeden Morgen läßt man den Tags zuvor fertig gewordenen und im Ständer B gebliebenen Essig, welcher circa 200 Maß ausmacht, ab und bringt ihn auf ein Lagerfaß. —

Die Schnellessigfabrikation eignet sich vorzugsweise für Branntweinessig, doch kann man sie auch zur Säuerung von Malzwürzen und anderen alkoholischen Flüssigkeiten anwenden. Bringt man aber trübe und schleimige Flüssigkeiten, wie Bier oder nicht vollständig ausgegohrene Würze, in die Essigbilder, so setzen diese auf den Spänen ihre Bodensätze ab, deren Anhäufung die Zwischenräume verstopft und das Durchfließen des Essiggutes und damit die Oxydation des Alkohols verhindert. In einem solchen Falle bleibt nichts Anderes übrig, als die Späne aus dem Essigbilder zu entfernen; diese wäscht man dann mit kochendem Wasser, trocknet sie und weicht sie wieder in heißem starken Essig ein, wodurch sie wieder brauchbar werden. Wenn das Uebel noch nicht zu weit vorgeschritten ist, so kann man ihm manchmal abhelfen, indem man einen Strom heißes Wasser und später heißen Essig über die Späne fließen läßt, ohne sie aus dem Apparat herauszunehmen. Es ist indessen weit besser, wenn man mit möglichst klaren Flüssigkeiten arbeitet. Sollte das Essiggut trübe sein, so thut man wohl, es einige Zeit liegen zu lassen, und es dann, nachdem es sich geklärt hat, von seinem Bodensatz abzuziehen; wenn man diese Vorsichtsmaßregeln beachtet, so ist es nicht häufig erforderlich, die Fässer zu leeren, und man erhält ein schönes reines Product.

Die zur Essigbildung bestimmte Würze wird von Weizen- und Gerstenmalz dargestellt; gewöhnlich wendet man es im Verhältniß von 40 Pfd. des ersteren zu 80 Pfd. des letzteren an; das Gemisch wird gemahlen und mit 160 Quart Wasser von 50° C. eingemaischt. Nachdem sich alle festen Bestandtheile abgesetzt haben, zieht man die klare Flüssigkeit ab, digerirt den Rückstand mit Wasser von 70° C. und entfernt auch dieses nach einiger Zeit; um alle löslichen Bestandtheile aufzunehmen, macht man endlich noch einen Auszug mit Wasser von 90 bis 100° C. Die sämmtlichen Waschwasser müssen nicht mehr als 440 Quart betragen. Man kühlt die Flüssigkeit rasch auf 24° C. ab, versetzt sie mit 15 Pfd. guter Hefe und läßt sie dann 5 bis 6 Tage in einem Raume, der eine Temperatur von 26° C. hat, stehen; während dieser Zeit findet die Weingährung Statt, sobald diese vorüber ist, ist die Würze zur Essigbereitung fertig.

Die Schnellessigfabrikation ist dem Anscheine nach die beste und praktischste Methode zur Bereitung des Essigs; wenn man den Proceß aber nicht mit großer Sorgfalt überwacht, so erleidet man leicht bedeutende Verluste. Bei der langsamen Verfahrungsweise wird eine große Menge Essig durch die lange Berührung mit der Luft, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, verdampft; aber da in den Essigbildern eine weit höhere Temperatur herrscht, so verflüchtigt sich auch der halbfertige Essig — das Aldehyd — noch weit leichter; dieses kann so weit gehen, daß nach Beendigung des Processes nicht eine Spur Essigsäure zurückbleibt. Als die Schnellessigfabrikation zuerst eingeführt wurde, fühlte man diesen Verlust sehr häufig, da man damals das Aldehyd noch nicht kannte. Sobald dieses aber von Liebig entdeckt war, lag der Fehler der Fabrikation offen da, man sah ein, daß dieser auf einer unvollständigen Oxydation des Aldehyds beruhe, und brachte mehr Luft in den Apparat, indem man die Luftlöcher vergrößerte, wodurch das Uebel gehoben war. Dieses ist eins der vielen Beispiele, die beweisen, welchen großen Vortheil der Fabrikant aus chemischen Kenntnissen ziehen kann und wie wichtig Entdeckungen auf dem Gebiete der theoretischen Chemie sind; obgleich sie für den Augenblick werthlos zu sein scheinen, so können sie doch später zu den schönsten Anwendungen in den Künsten und Gewerben führen. — Man kann sich von der Bildung des Aldehyds überzeugen, wenn man einige von den Löchern, die die Luft in den Apparat führen, schließt und dann einen Theil der durchgelaufenen alkoholischen Flüssigkeit mit einer starken Lösung von Kali versetzt; man erhält stets einen braunen Niederschlag von Aldehydharz, der ein charakteristisches Erkennungsmittel für diesen Körper ist; ferner wenn man einen kleinen Theil der Flüssigkeit in einer Proberöhre mit Silberoxyd kocht, so erfolgt eine Zersetzung, ein Theil des Oxyds wird reducirt und bildet einen glänzenden Spiegel von metallischem Silber im Innern der Röhre. Diese Facta werden hinreichend sein, den Fabrikanten zu veranlassen, auf den Luftzug in seinem Essigbilder aufmerksam zu sein, derselbe darf jedoch nicht übertrieben werden, weil die Temperatur sonst durch die zu rasche Oxydation des Alkohols auf 45 bis 50° C. steigen würde, wodurch leicht ein bedeutender Verlust an Alkohol veranlaßt werden könnte. Nach der Theorie müßte jedes Gewichtsprocent Alkohol $1\,^1/_{18}$ Proc. wasserfreie Essigsäure liefern, oder so viel, daß eine Unze zu ihrer Sättigung 4 bis 5 Gran reines kohlensaures Kali erfordert. Man hat gefunden, daß bei einem guten Betriebe 200 Quart 50-procentiger Spiritus 1760 Quart Essig, von dem eine Unze 32 Gran kohlensaures Natron neutralisirt, oder 1775 Quart von 30 Gran Sättigungsvermögen liefern; nach theoretischen Berechnungen sollte man 1900 Quart 30-gränigen Essig erhalten, woraus sich ergiebt, daß man in der Praxis einen Verlust von 6 Proc. erleidet. In manchen Fabriken vermeidet man diesen Verlust, indem man die aus den Essigbildern entweichende Luft über kaltes Wasser streichen läßt, wodurch jede Spur Alkohol und Aldehyd absorbirt wird; dieses Wasser wird später zum Verdünnen der Essigmischung gebraucht.

In einigen Fabriken in London wendet man Fässer an, die unten 14 Fuß, oben 15 Fuß weit und 13 Fuß hoch sind, und fabricirt mit einem solchen so viel Essig, wie sonst 6 Fässer von 8 Fuß Höhe und 4 Fuß Weite liefern. Die große Menge von Material erzeugt und unterhält hier so viel Wärme, daß keine künstliche Heizung

erforderlich ist. 2½ Fuß über dem echten ist ein falscher Boden angebracht; der Raum über diesem ist mit Holzstückchen angefüllt; der Raum darunter ist dazu bestimmt, die herabfließende Flüssigkeit aufzufangen, von hier wird sie wieder in die Höhe gepumpt und so in fortwährender Circulation erhalten. In einer geringen Erhöhung über dem Essigbilder ist ein Reservoir angebracht, von wo das Essiggut in eine Röhre abgelassen wird, die die Flüssigkeit über die Holzstückchen vertheilt; der stärkere oder schwächere Zufluß wird durch einen Hahn regulirt. Diese Verbindungsröhre geht durch ein ziemlich weites Loch im Deckel des Fasses und endigt in einer kreuzförmigen, an den Enden geschlossenen Röhre, die so construirt ist, daß sie, durch mechanische Kraft getrieben, sich langsam in horizontaler Richtung um ihre Achse bewegt. Ihre Arme sind so lang, daß sie fast die Seiten des Essigbilders berühren, und da sie unten mit kleinen Löchern durchbohrt sind, so verbreitet sie das Essiggut gleichmäßig in einem feinen Regen über die Oberfläche der Holzstückchen. Das Essiggut wird, nachdem es durch den ganzen Inhalt des Fasses filtrirt ist, unten wieder gesammelt und sogleich durch eine kleine Druckpumpe in das Reservoir zurückgebracht. Der Luftwechsel wird in diesem Apparate auf eine von den gewöhnlichen Methoden abweichende Weise bewirkt, denn man läßt den Zug von oben nach unten gehen, statt, wie in den anderen Essigbildern, von unten nach oben, indem die Luft durch ein weites Rohr, welches im Mittelpunkte des Fasses gerade unter dem falschen Boden mündet, durch eine Luftpumpe, die ein Baader'sches Glockengebläse ist, entfernt wird und daher durch den oberen Deckel wieder eintreten muß; die aus der Luftpumpe austretende Luft geht zuerst durch Wasser, welches den abgedunsteten Alkohol und das Aldehyd verdichtet. Durch diesen Proceß kann man einen guten Essig ohne irgend einen Verlust in wenig Tagen darstellen.

Man hat den Fortgang der Essigbildung durch die Regulation der Temperatur der Essigstube und durch die schnellere oder raschere Bewegung der Luftpumpe in seiner Hand. Der Essig enthält durchschnittlich 5½ Proc. Essigsäure und ist sogleich zum Verkauf fertig.

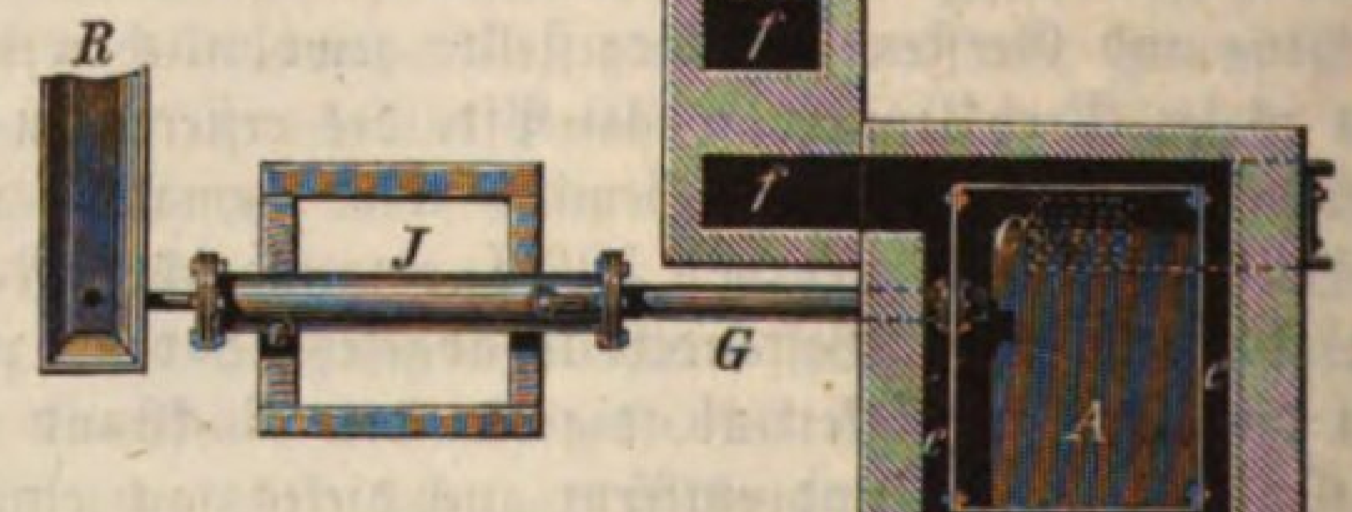
Ein anderer, dem vorigen nicht unähnlicher Proceß ist Ham in Bristol patentirt und wird in manchen Fabriken befolgt. Der Apparat besteht aus einem großen Bottich, in dessen oberem Theile sich eine Pumpe mit schwingendem Stiefel befindet, die zwei oder mehrere mit Löchern durchbohrte Zweigröhren hat, so daß die Pumpe, sobald sie in Bewegung gesetzt ist, einen anhaltenden Regen von Essiggut über das ganze Faß vertheilt. Der untere Theil des Bottichs dient zur Sammlung des durch den Apparat geflossenen Liquidums; über diesem befindet sich ein durchlöcherter Boden oder ein Lattenrost, der mit Birkenzweigen bedeckt ist, die so hoch als möglich in dem Bottich aufgethürmt werden, doch so, daß sie nicht mit den Schwingungen der Pumpe in Collision kommen. Zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und dem falschen Boden sind 3 bis 4 Löcher in die Wände gebohrt, durch die die Luft entweder direct oder mittelst eines Blaseapparats eintritt. Je nach der Quantität der auf einmal in Arbeit genommenen Flüssigkeit und der vorhandenen Birkenzweige kann man in 2, 5, 10 bis 20 Tagen eine Füllung in Essig verwandeln, wenn man das Essiggut auf einer Temperatur von 32 bis 38° C. und die Pumpe in steter Bewegung erhält; gewöhnlich richtet man das Verhältniß von Essiggut und Zweigen so ein, daß eine Füllung in 15 bis 20 Tagen vollendet ist.

Holzessig oder **Holzsäure.** Man hat in letzterer Zeit auf diese Darstellungsmethode des Essigs viel Aufmerksamkeit verwandt, ohne jedoch eine theoretische Erklärung des dabei stattfindenden Processes geben zu können. Sie gründet sich auf die zerstörende Wirkung der Hitze auf das Holz; die Elementarbestandtheile des Holzes werden durch Wärme bei Abschluß der Luft auf eine neue Weise gruppirt und bilden Verbindungen, von denen ein Theil gasförmig ist, während der übrige Theil aus flüssigen Körpern besteht; das Verhältniß zwischen beiden variirt je nach der Temperatur, welcher man das Holz aussetzt. Die gasförmigen Producte sind: Kohlensäure, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas C_4H_4 und Sumpfgas C_2H_4; die flüssigen bestehen aus: Essigsäure, Holzgeist oder Methylalkohol und theer- und ölartigen Substanzen, während Holzkohle im Destillationsapparat zurückbleibt.

Wenn man Holz der Destillation unterwirft, so kann man die Producte in folgender Reihe sammeln: Zuerst geht das vom Holze absorbirte Wasser über; dann entsteht durch Zersetzung des Holzes Wasser und Essigsäure, die als zweites Destillationsproduct aufgefangen werden; darauf destilliren kohlenstoffreichere Liquida, theer- und ölartige Körper; endlich wird Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas entwickelt, während Holzkohle von der Form des angewandten Materials in der Retorte zurückbleibt. Im Großen führt man die Destillation des Holzes in gußeisernen Cylindern oder in steinernen oder eisernen Oefen aus.

Ein zur Holzdestillation geeigneter Apparat ist in Fig. 558 im Grundriß und in Fig. 559 im Aufriß

Fig. 558.

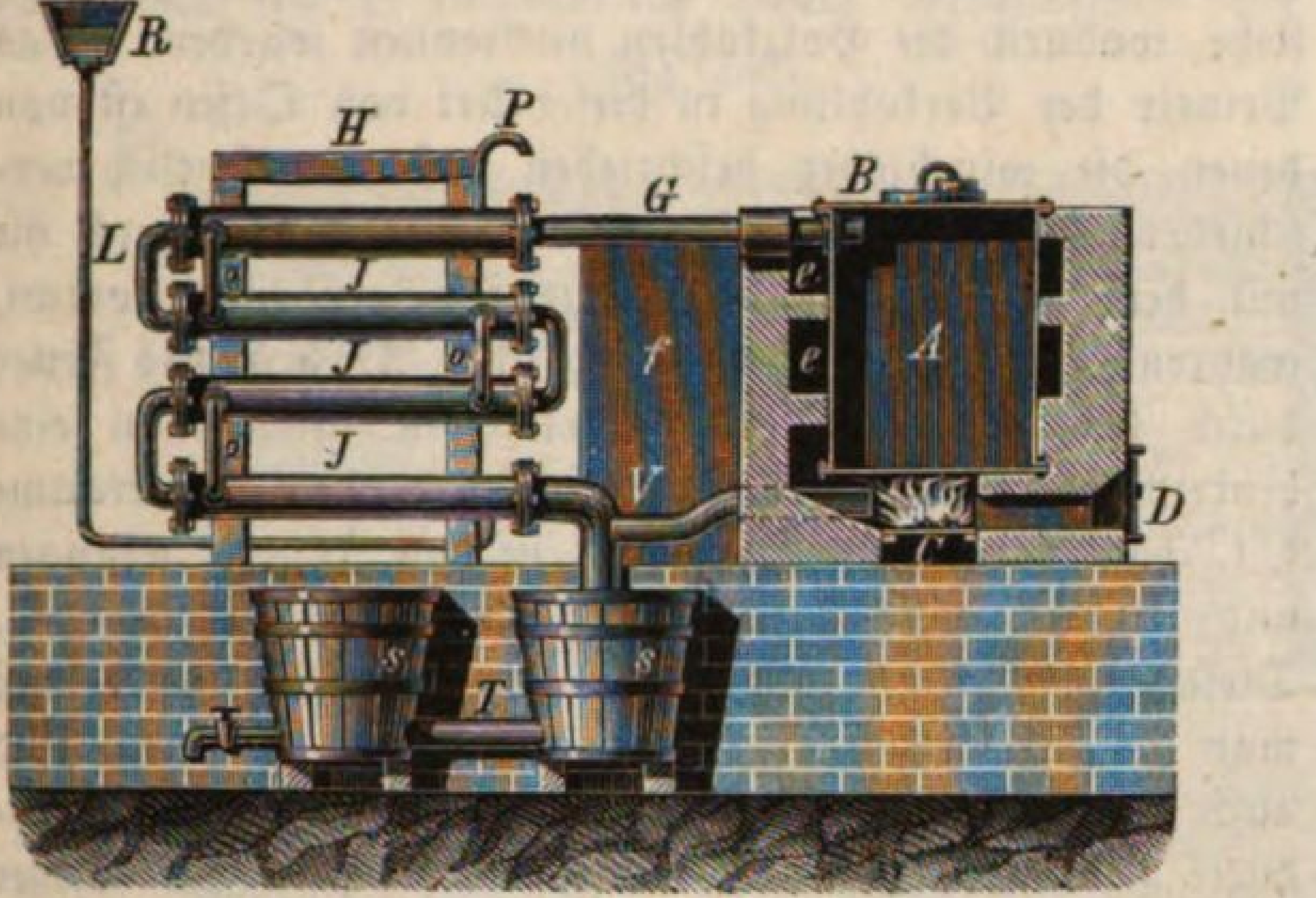


dargestellt. In diesen Figuren ist *A* ein mit einem gemauerten Ofen umgebener Kasten von 100 Cubikfuß Inhalt, der aus gußeisernen Platten zusammengeschroben und genietet ist; *B* ist der Deckel, durch welchen der Kasten mit Holz gefüllt wird, am unteren Ende ist ein ähnlicher luftdicht verschließbarer Deckel angebracht, durch den man den Apparat später leeren kann, letzterer ist jedoch nicht in den Figuren gezeigt; *C* ist der Rost; *D* die Feuerthür; *ee* der spiralförmige Feuerzug, der die Hitze um den Kasten herum und endlich durch den Fuchs *ff* in den Schornstein führt.

Die eiserne Röhre *G* führt die Gase und die anderen durch die Hitze ausgetriebenen Körper in den Con-

densationsapparat. Dieser besteht aus einer Reihenfolge von weiten eisernen Röhren *III*, durch die die Röhre *G* geht; das Kaliber der äußeren Röhren ist aber

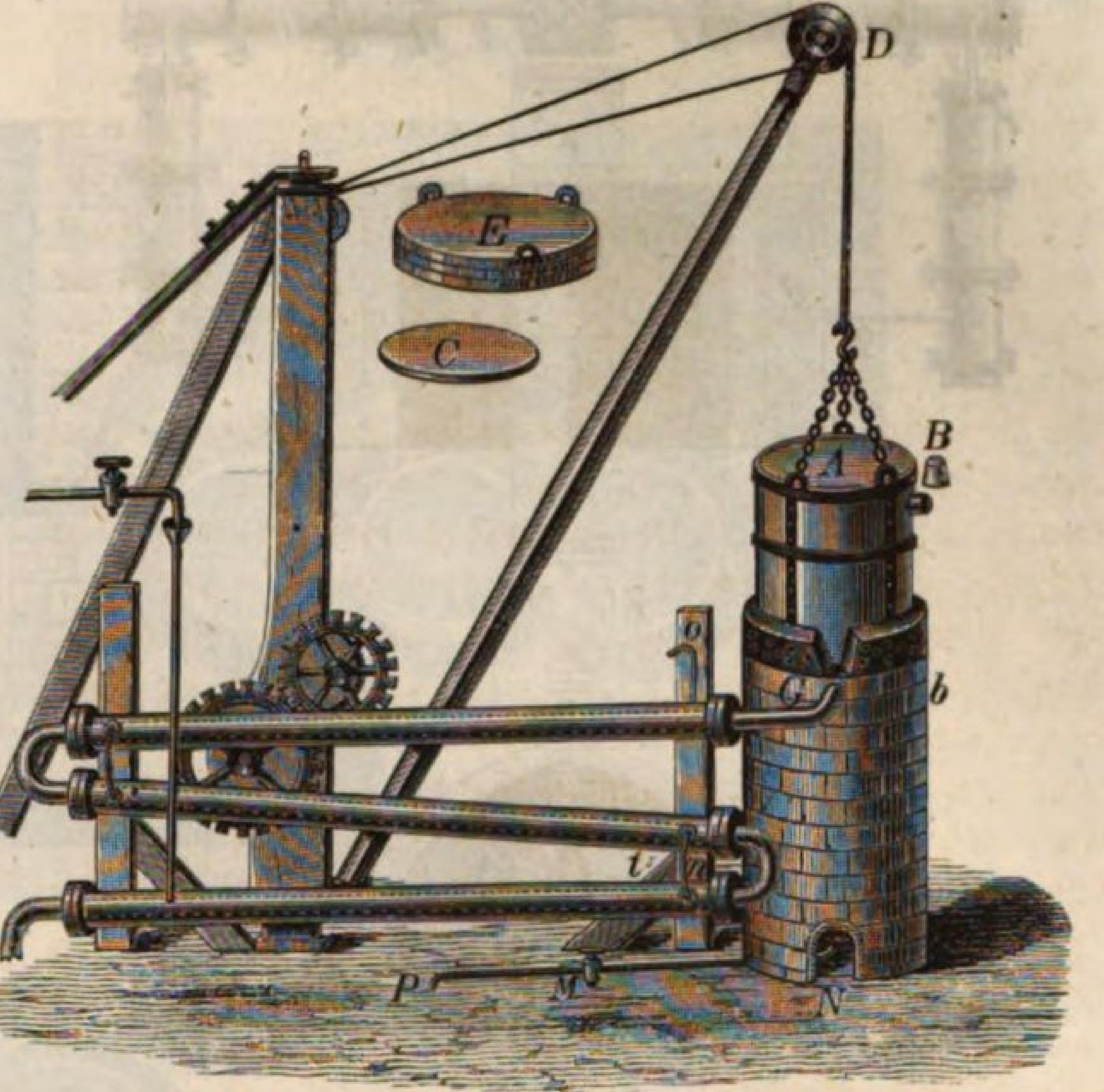
Fig. 559.



so weit, daß zwischen der Röhre *G* und der inneren Wand der Kühlröhre so viel Platz bleibt, daß erstere mit Wasser umgeben werden kann. Die Röhren ruhen in verticaler Richtung über einander auf dem hölzernen Rahmen *H*. Durch *L* tritt ein Strom Wasser aus dem Reservoir *R* in die unterste Kühlröhre und geht von dort durch die Verbindungsröhren *ooo* in die übrigen, bis es bei *P* siedend heiß ausfließt. Die in der Retorte entwickelten Dämpfe werden in den Röhren theilweise condensirt, die Flüssigkeit gelangt in den luftdicht verschlossenen Bottich *S* und von diesem durch das Verbindungsrohr *T* in einen neben diesem, aber niedriger stehenden Bottich; *V* ist eine Zweigröhre von *G*, durch die die nicht condensirbaren Gase in den Feuerraum treten, wo sie consumirt werden. Im Anfange der Operation feuert man stark, sobald die Destillation aber begonnen hat, erzeugen die Gase fast so viel Hitze, als zur Beendigung des Processes erforderlich ist. Jede Beschickung des Ofens wird durchschnittlich in 24 Stunden verkohlt, nach Beendigung der Destillation entfernt man das Brennmaterial aus dem Feuerraume und läßt den Ofen 6 Stunden lang abkühlen, dann wird der hintere Deckel geöffnet und die Holzkohlen rasch in luftdicht zu verschließende eiserne Kasten gebracht. 100 Cubikfuß Buchenholz liefern 60 Cubikfuß Holzkohle und erfordern ungefähr eine gleiche Quantität Strauchholz zum Anheizen.

Bei Rouen und Nuits in Frankreich wendet man den Apparat an, der in Fig. 560 dargestellt ist. *A* ist ein großer Cylinder von Eisenblech, der eine Oeffnung im oberen Theile hat, an welche der Vorstoß *B* angefügt wird; *C* ist der Deckel des Cylinders, der mit Schrauben und Keilen luftdicht auf diesem befestigt werden kann. Wenn der Cylinder mit Holz gefüllt ist, schraubt man den Deckel fest und windet den so vorgerichteten Apparat mittelst eines Krahnes *D* in die Höhe und läßt ihn in einen steinernen cylinderförmigen Ofen, der mit dem steinernen Deckel *E* verschlossen werden kann, nieder. Dann zündet man das Feuer an und verbindet und verkittet die Röhre *G* mit dem Vorstoß *B*; die Röhre *G* führt die Dämpfe in einen Kühlapparat, der dem bei Fig. 559 beschriebenen höchst ähnlich ist, und der durch die Zeichnung hinreichend erklärt werden wird. Die condensirten Producte werden in einem bedeckten Bottich gesammelt, während die Gase durch das Rohr *P* in den Ofen entweichen. Die Mün-

Fig. 560.



dung *N* der Röhre *P*, welche sich einige Zoll über dem Boden des Aschenfalls befindet, hat die Form der Brause einer Gießkanne, damit der Zufluß der Gase durch das ganze Feuer vertheilt werde. Durch den Hahn *M* kann man die zu verbrennende Quantität Gas vermehren oder vermindern. In einigen Fabriken wendet man andere Methoden zur Condensation der Dämpfe an; manchmal ist die Luft das abkühlende Medium; die Destillationsproducte gehen dann durch eine lange Reihe von weiten Röhren oder durch mehrere Fässer, die durch Knieröhren mit einander verbunden sind; die Abkühlung mittelst Wasser aber ist stets vorzuziehen, da man durch diese weit rascher und mit kleineren Apparaten seinen Zweck erreicht.

Der in manchen Gegenden angewandte Schwartz'sche Ofen ist in Fig. 561, 562 und 563 dargestellt. Fig. 561 ist ein Grundriß desselben, Fig. 562 ein Durchschnitt nach den Linien *dd* und Fig. 563 ein anderer Durchschnitt nach *cc*. In den Figuren ist *AA* der Verkohlungsraum, *bbbb* Oeffnungen, durch die das Holz in den Ofen gebracht wird, und durch die die Holzkohlen entfernt werden; *CC* die Feuerstellen zum Heizen des Ofens; *dd* Oeffnungen, durch welche der Rauch, die Kohlensäure, die Essigsäure und die öl- und theerartigen Substanzen durch die Röhren *gg* und die Condensatoren in den Schornstein entweichen; *ee* sind Knieröhren, die den in *g* condensirten Theer in die Kübel *ff* leiten — Fig. 562; das Knie *e* in den Röhren verhindert die Luft, in den Apparat zu treten, da dieses durch Flüssigkeit abgesperrt ist; Fig. 561 *HHHH* sind hölzerne Canäle, in denen sich die Säure und die theerartigen Körper verdichten; *I* ist der Schornstein und *k* eine kleine Oeffnung in demselben, worin ein Feuer brennt, um einen kräftigen Zug hervorzubringen. Die Wände des Ofens werden entweder aus feuerfesten Steinen

oder aus zwei Reihen Ziegelsteinen construirt, der Zwischenraum zwischen beiden wird dann mit Lehm und Sand ausgefüllt. Man bringt zuerst große, schwere

Fig. 561.

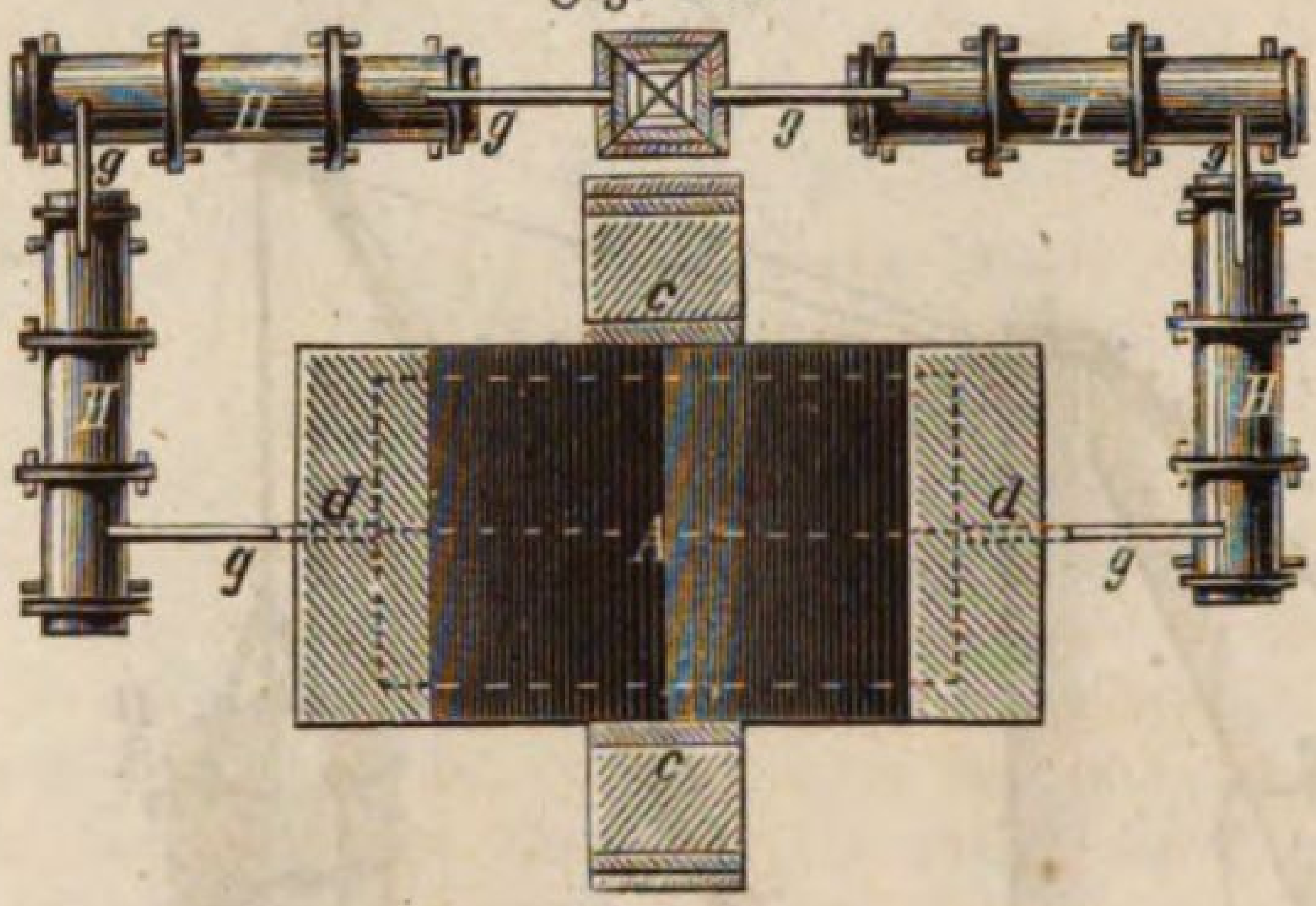


Fig. 562.

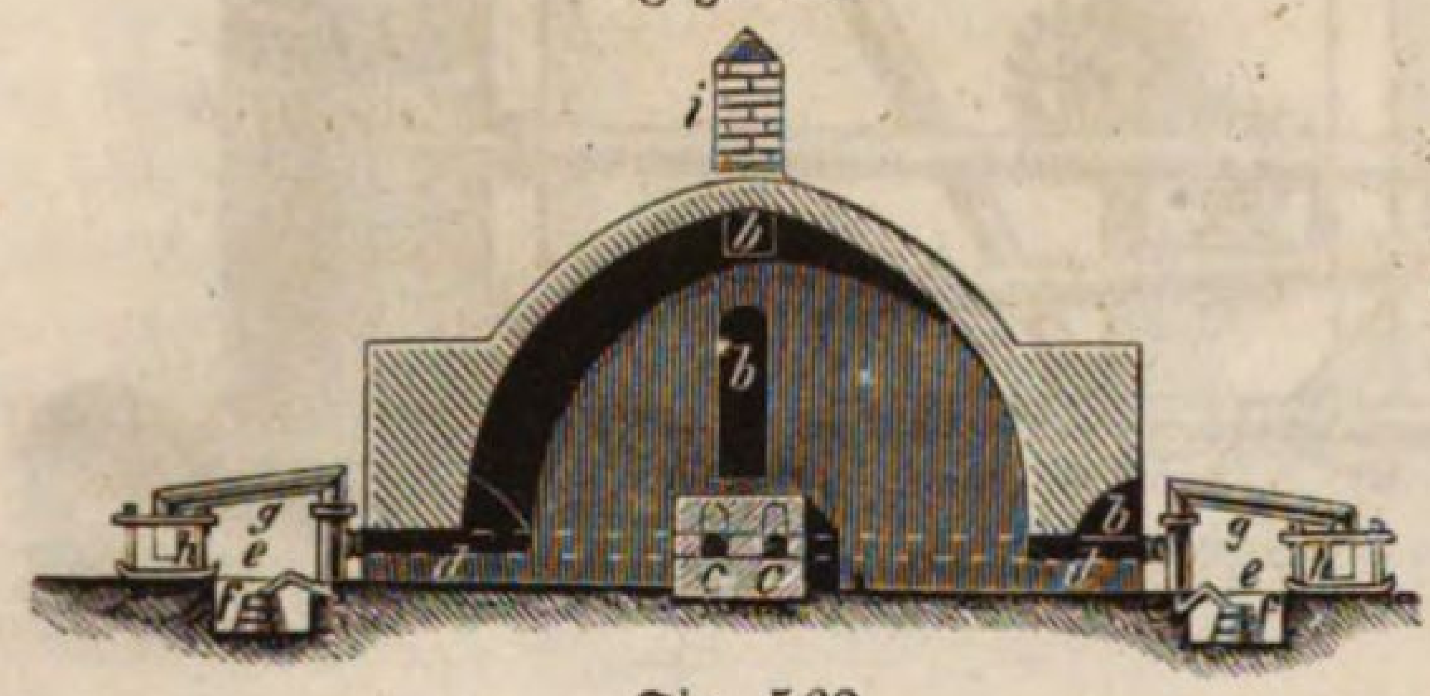
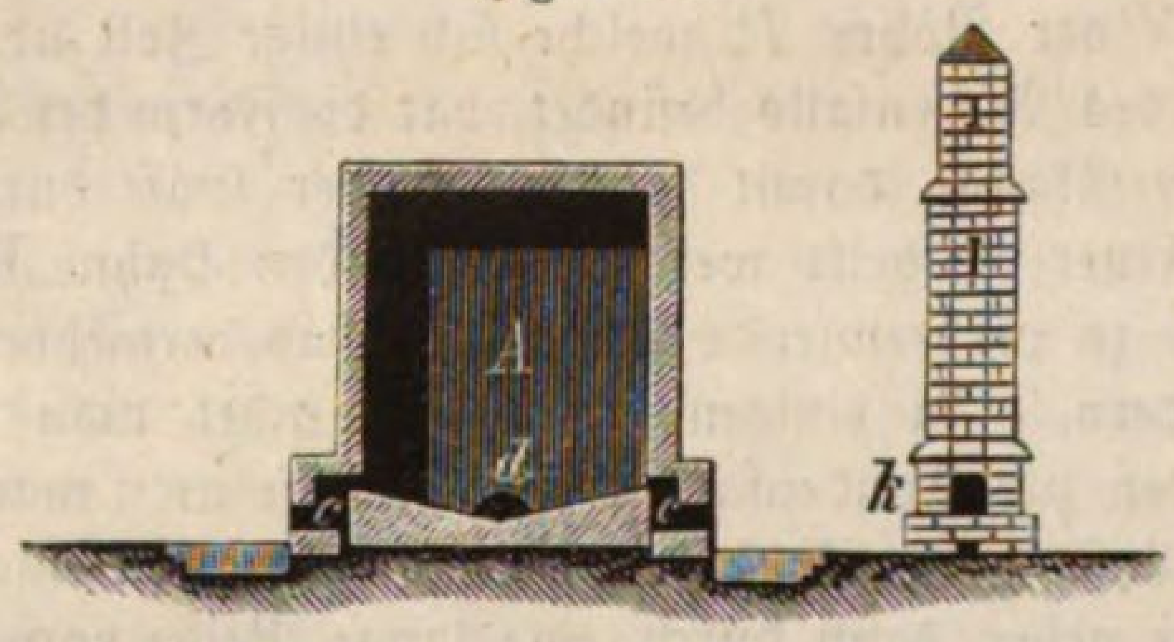


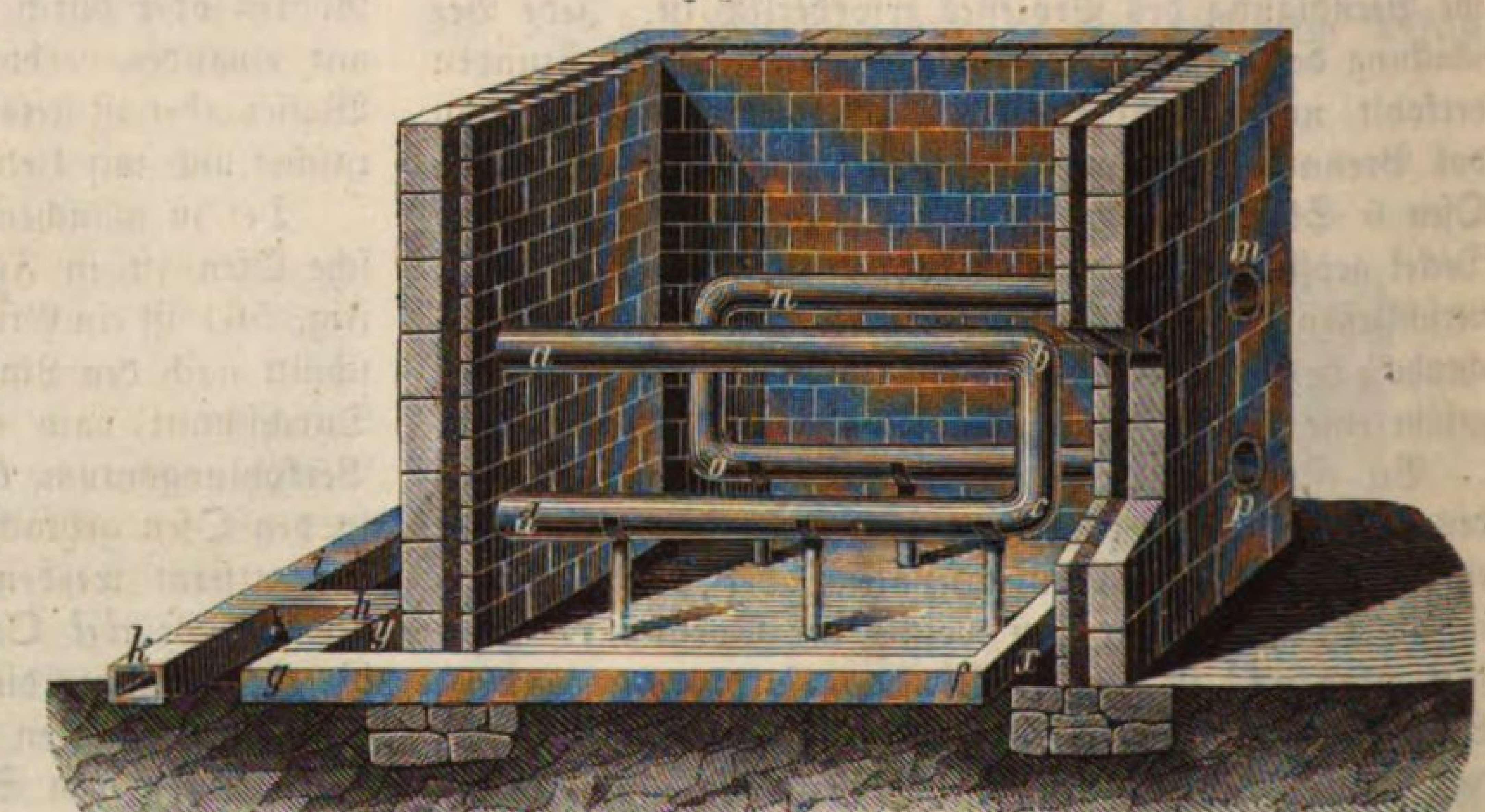
Fig. 563.



Blöcke Holz in den Ofen, zwischen und über diese kleinere Scheite, damit die Hitze die inneren Theile leichter durchdringen kann; dann schließt man die Oeffnungen des Ofens, zündet die Feuer bei CC an und stellt den Zug durch das Feuer bei I her, wie oben angegeben ist. Die Hitze des Feuers geht durch den Ofen und verkohlt das darin befindliche Holz, der Rauch und die flüchtigen Substanzen ziehen durch die Ausgangsröhren $d\,d$ durch $g\,g$ in die Condensatoren HH, von wo sie in den Schornstein I entweichen. Man sieht die Operation als beendigt an, sobald der durch I entweichende Rauch bläulich und hell wird, während er im Anfange schwarz und grau ist. Der Schorenstin wird dann durch einen Schieber verschlossen, die Oeffnungen der Röhren $d\,d$ mit hölzernen Pflöcken verstopft und mit Thon lutirt, die Feuerthüren zugemacht und der Ofen allmälig abgekühlt. Nach Verlauf von zwei Tagen öffnet man zwei Löcher im oberen Theile des Ofens und läßt durch diese eine Quantität Wasser fließen, um die rothglühenden Holzkohlen zu tödten; diese Oeffnungen werden aber sogleich wieder verstopft; nachdem der Ofen etwas kälter geworden ist, bringt man eine neue Menge Wasser mit den Kohlen in Berührung. Wenn man dann noch Funken oder Feuer bemerkt, schließt man alle Oeffnungen wieder auf das Sorgfältigste, damit kein Luftzug entstehe, wodurch die Holzkohlen verbrennen würden. Das Princip der Verkohlung in dieser Art von Oefen ist von denen, die wir bisher beschrieben haben, wesentlich verschieden, da in den ersteren der Zug des Feuers nie mit dem zu verkohlenden Holze in Berührung kommt, während sich in dem Schwartz'schen Apparat das Feuer durch den ganzen Ofen vertheilt; so lange man eine hinreichende Menge von Brennstoffen in dem Feuerraume CC hat, kann kein Sauerstoff in das Innere gelangen und daher auch keine Holzkohle verbrannt werden. Dieser Ofen besitzt außerdem noch den Vortheil, daß man in den Feuerräumen kleines Holz brennen und auch von diesem noch einen Theil der Destillationsproducte gewinnen kann. In England läßt sich ein solcher Ofen, der 6000 Cubikfuß Holz faßt, für ungefähr 800 Thaler herstellen.

Ein anderer Ofen ist von Reichenbach construirt, Fig. 564, er besteht aus einem viereckigen Raume, der mit einer doppelten Mauer umgeben ist; die innere Mauer ist aus feuerfesten Steinen, die äußere aus gewöhnlichen Steinen gebaut, der Zwischenraum zwischen beiden wird mit Sand ausgefüllt. Der Ofen wird durch die Röhren $abcd$ und $mnop$, die einen Durchmesser von 2 Fuß haben und quer durch den Raum gehen, geheizt. Nachdem der ganze Apparat mit Holz gefüllt ist, bedeckt man den oberen Theil mit einer Schicht Rasen und Erde und zündet die Feuer bei p und d an, wodurch die Röhren bald rothglühend werden; die von diesen ausstrahlende Hitze verkohlt das Holz. Die flüchtigen Producte entweichen durch x in den Canal

Fig. 564.



fgh und durch y an der anderen Seite in einen ähnlichen Canal; beide vereinigen sich in der Röhre ki, in der der größte Theil des Theers abgeschieden wird. Aus ki entweichen die Dämpfe der Essigsäure in einen gewöhnlichen Condensator.

Die bedeutendsten Holzsäure-Fabriken Englands sind in den Grafschaften Gloucester, Northumberland, Lancaster und Monmouth, und eine in Glamorganshire in

Wales. Dort wendet man gewöhnlich 6 bis 10 Fuß lange und $2\frac{1}{2}$ bis 4 Fuß weite Cylinder an. Sie liegen horizontal in steinernen Gewölben und werden entweder durch Thüren, die sich in starken Angeln drehen, oder durch fest zu schraubende Deckel verschlossen. Die Gase und Dämpfe entweichen durch eine Röhre, die von dem äußersten Ende des Cylinders ausgeht. Die Figuren 565 bis 570 geben eine deutliche Ansicht von den Destillations- und Condensationsapparaten. Fig. 566 ist ein Durchschnitt der Cylinder *A*, *B* und *C*; Fig.

Fig. 565. Fig. 566.

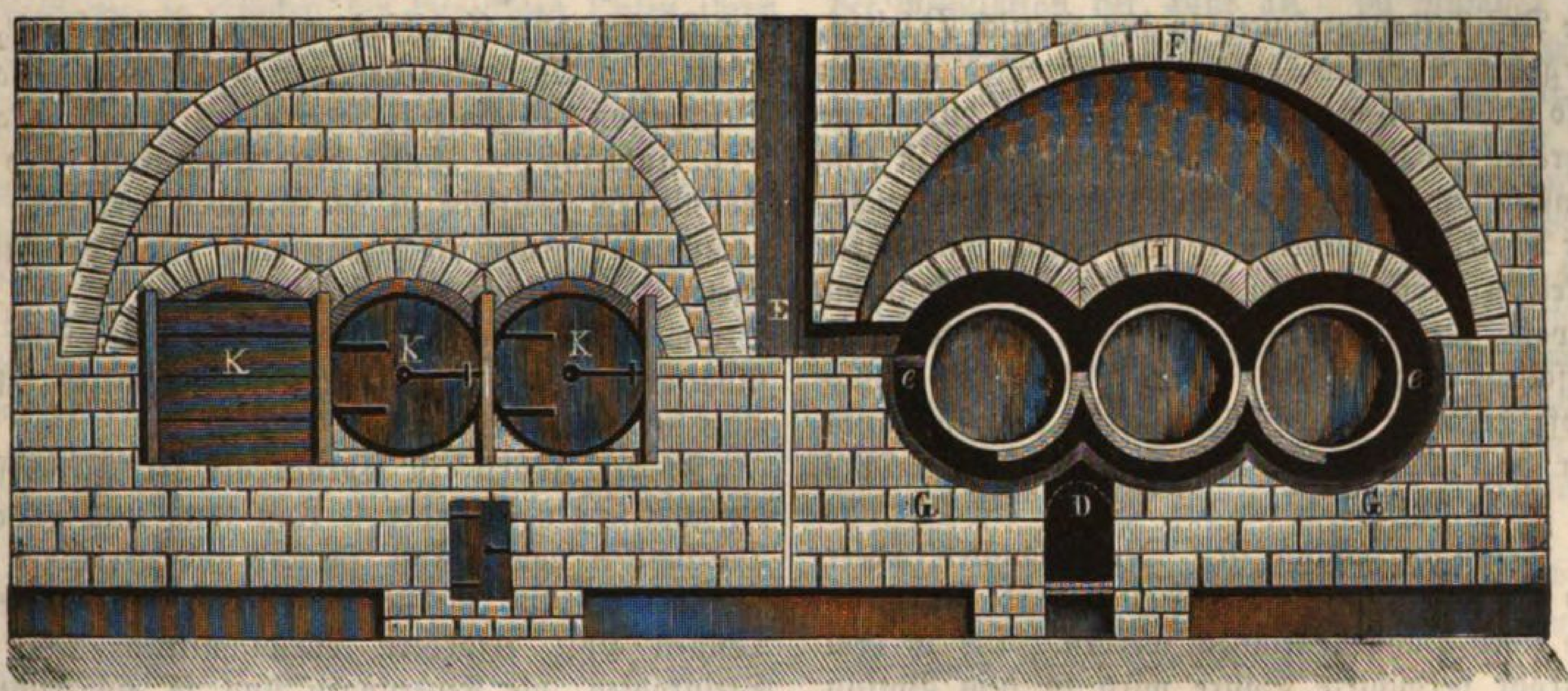


Fig. 567. Fig. 568.

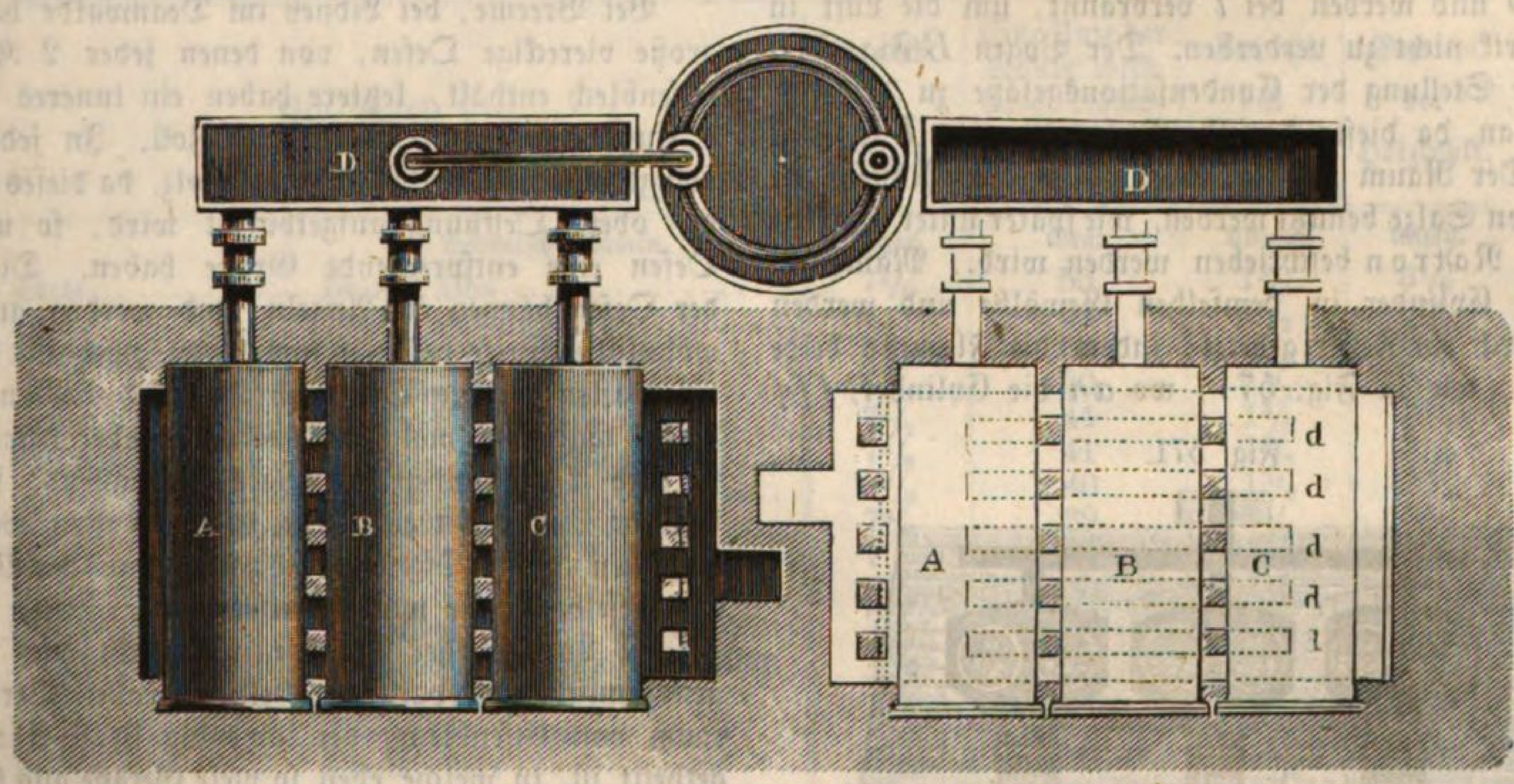
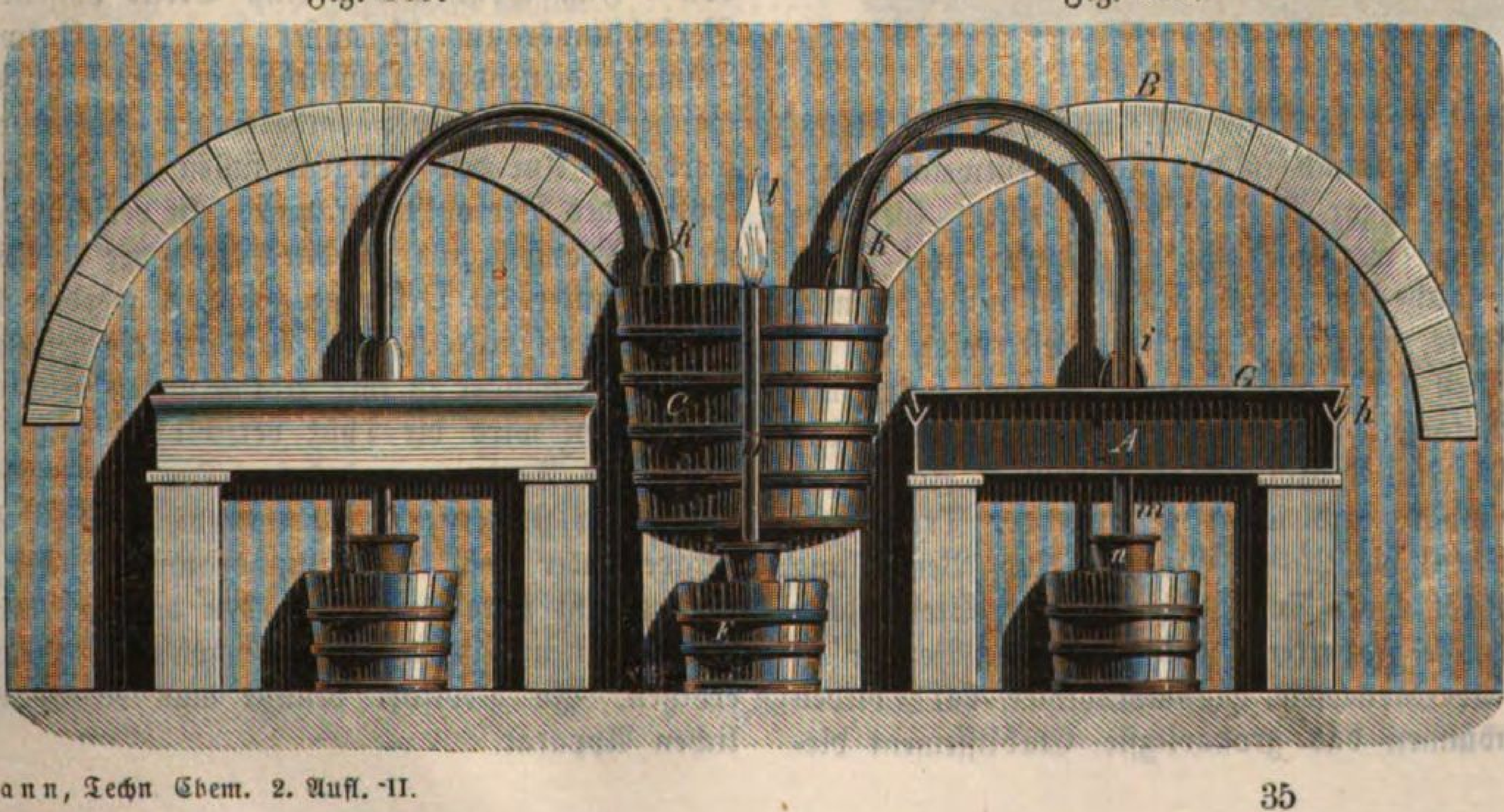
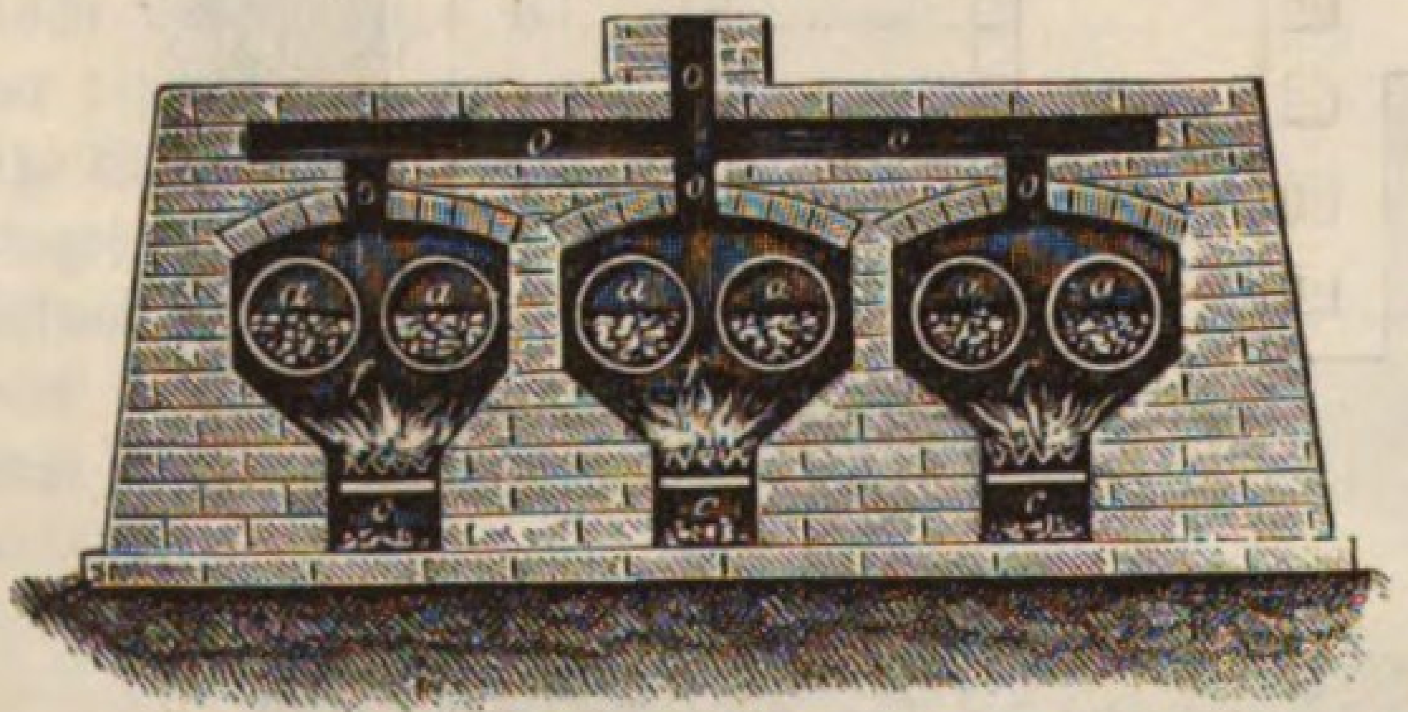


Fig. 569. Fig. 570.



565 ist eine äußere Ansicht derselben, worin die Thüren K geschlossen gezeichnet sind. Das Feuer ist bei D, Fig. 566, der Raum ee zeigt den Zug des Feuers um die Cylinder, bis er den Schornstein E erreicht. Die Richtung des Zuges ist in Fig. 568 noch deutlicher zu sehen, hier wird sie durch die punktirten Linien $ddddd$ angegeben. ABC sind die Cylinder und die mit ihnen verbundenen Röhren, welche die Destillationsproducte in den Bottich D leiten, in dem der größte Theil des Theers condensirt wird, und von dem das so schon theilweise gereinigte Product durch eine kleine Röhre in das Kühlfaß C entweicht. Fig. 569 ist eine vordere Ansicht und Fig. 570 ein Durchschnitt des Bottichs, in dem der Theer abgeschieden wird; der Bottich wird durch einen Deckel verschlossen, dessen übergreifender Rand in die Rinne h paßt, die mit Wasser gefüllt ist, und so einen Wasserverschluß bildet. Die Röhre i leitet die Essigsäuredämpfe bei k in das Schlangenrohr des Kühlfasses C. Unter dem Bottich A steht ein Faß n, welches durch das Rohr m, das durch den Boden des Bottichs geht, mit diesem verbunden ist. Der verdichtete Theer fällt durch die Röhre m in das Faß n und kann von hier durch einen Hahn abgelassen werden. Die in dem Schlangenrohr verdichtete Säure wird in dem Bottich F gesammelt, die nicht condensirbaren Gase entweichen durch D und werden bei l verbrannt, um die Luft in der Fabrik nicht zu verderben. Der Bogen B Fig. 570 giebt die Stellung der Condensationsgefäße zu den Cylindern an, da dieser derselbe Bogen ist, wie F in Fig. 566. Der Raum H Fig. 566 kann zum Rösten der essigsauren Salze benutzt werden, wie später unter **Essigsaures Natron** beschrieben werden wird. Manchmal liegen 2 Cylinder in demselben Gewölbe und werden dann durch ein Feuer geheizt, indem die Flamme beide bestreicht, wie in Fig. 571, wo aa die Cylinder, fff

Fig. 571.



die Feuerräume, ccc die Aschenfälle und ooo den Fuchs, durch welchen der Rauch in das Kamin entweicht, darstellt. Man hat sogar 5 Retorten in einem Gewölbe angebracht, diese werden dann aber durch zwei Feuer geheizt. Eine solche Einrichtung findet man in Pitchcombe, Chemical Works, bei Stroud, in Gloucestershire, wo die Cylinder 9 Fuß lang und 2 Fuß 10 Zoll weit sind. 13 dieser Retorten halten $5\frac{1}{2}$ Klafter Holz (jedes Klafter ist 16 Fuß 8 Zoll lang, 2 Fuß 2 Zoll breit und eben so hoch, und wiegt je nach der Trockenheit des Holzes 2300 bis 2500 Pfund. Zur Verkohlung dieser Quantität Holz sind $1\frac{1}{2}$ Tonnen Steinkohlen erforderlich. Die Fabriken, welche derselbe Besitzer in Risca und Abercarne in Monmouthshire hat, bilden zusammengenommen das großartigste Etablissement dieser Art in England. In der Fabrik in Risca werden 6 Fuß lange und 4 Fuß weite gußeiserne Cylinder zur Verkohlung benutzt, von denen jeder ungefähr 2 Tonnen oder $\frac{3}{4}$ Klafter Holz hält. Man wendet auch schmiedeeiserne Kasten an, die im Innern eine 6 Zoll weite Röhre haben, durch die die Hitze circuliren kann. Jeder Kasten faßt $1\frac{1}{4}$ Klafter Holz oder 160 Cubikfuß, da ein Klafter 128 Cubikfuß enthält, welches $3\frac{1}{2}$ Tonne wiegt. In Abercarne hat man 8 Oefen mit Kasten zur Destillation des Holzes, jeder Ofen hält 1 Klafter — 128 Cubikfuß — Holz; diese Quantität wird bei gewöhnlichem Betriebe in 24 Stunden verkohlt, ist aber gerade eine große Nachfrage nach den Destillationsproducten, so kann der Proceß auch in 16 bis 18 Stunden vollendet sein. In diesem Falle sind die Destillationsproducte aber nicht so reichhaltig, als wenn man langsamer destillirt.

In der Fabrik zu Cornbrook bei Manchester sind die gußeisernen Cylinder 6 Fuß lang und haben einen Durchmesser von 3 Fuß, sie sind mit viereckigen eisernen Thüren versehen, die sich in starken Angeln drehen. 6 Tonnen Holz erfordern durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Tonnen Steinkohlen; die Feuerungen sind so eingerichtet, daß 2 Cylinder durch ein Feuer geheizt werden.

Bei Breeme, bei Lidney im Deanwalde hat man 8 große viereckige Oefen, von denen jeder 2 Kasten von Eisenblech enthält, letztere haben ein inneres Maß von 4 Fuß 6 Zoll und 2 Fuß 9 Zoll. In jeden Kasten bringt man ein halbes Klafter Holz, da dieses aber über die obere Oeffnung aufgethürmt wird, so müssen die Oefen eine entsprechende Größe haben. Die Thüren der Oefen hängen in Angeln und werden auf die gewöhnliche Weise befestigt und lutirt, nachdem die gefüllten Kasten in den Ofen gebracht sind. Man füllt die Oefen täglich einmal; da das Holz aber sehr leicht ist, so sind 24 Stunden mehr als hinreichend, seine Verkohlung zu bewirken. Die vollen Kasten werden auf Schienen in den Ofen gebracht und nach der Verkohlung auf dieselbe Weise wieder entfernt.

Zu Lougher bei Swansea gebraucht man einen eigenthümlichen Apparat — einen großen Verkohlungsraum von Eisenblech, der inwendig in 6 Abtheilungen getheilt ist, in welche eben so viele Gefäße aus Eisenblech von 6 Fuß Höhe und 2 Fuß Breite passen. In dem Verkohlungsraum ist außer der zum Entweichen der Dämpfe dienenden Oeffnung nur eine andere, durch welche die das Holz enthaltenden Cylinder eingesetzt werden. Um den Apparat füllen zu können, ist am Boden des Verkohlungsraumes ein verschiebbares Rahmenwerk angebracht, wodurch jede der 6 Abtheilungen einzeln unter die Oeffnung gebracht werden kann; hier werden dann mittelst eines Krahnes die gefüllten Cylinder nach einander in ihre Abtheilungen gebracht. Nach dem Füllen wird die Thür verschlossen und lutirt und dann das Feuer angezündet. Der ganze Apparat ist mit einem steinernen Ofen umgeben, dessen Feuerraum gerade unter dem Verkohlungsraum ist; der Zug des Feuers geht spiralförmig um den ganzen Apparat, um die einzelnen Theile desselben möglichst gleichmäßig zu erhitzen. In Deptfort benutzt man einen diesem ähnlichen Apparat.

Aus einer Vergleichung aller der beschriebenen Destillations-Apparate geht hervor, daß die Cylinder vorzüglich zur Verkohlung der großen Scheite oder des schweren Holzes und der Abfälle von Schiffswerften u. s. w. geeignet sind. Zu diesem Zwecke sind die Cylinder von 8 bis 10 Fuß Länge und von $2\frac{1}{2}$ Fuß Durchmesser am praktischsten. Wenn man aber leichtes Holz verarbeitet, so erfüllen die viereckigen Oefen ihren Zweck besser; da man aber nicht stets dasselbe Holz zur Verfügung hat, so ist es am vortheilhaftesten, beide Apparate zur Disposition zu haben. Nach Beendigung der Destillation öffnet man die Thüren der Cylinder und bringt die Holzkohlen so rasch wie irgend möglich in luftdicht zu verschließende Kasten von Eisenblech oder in mit feuerfesten Steinen ausgemauerte Gruben in der Flur des Gebäudes, die natürlich auch hermetisch verschlossen werden können.

In manchen Fabriken entfernt man die Kohlen aus den Cylindern auf folgende Weise: Am hinteren Ende des Cylinders ist eine bewegliche eiserne Scheibe angelehnt, die fast eben so groß ist, als der Durchmesser der Retorte, sie ist mit einer eisernen Kette versehen, die bis ans andere Ende der Retorte reicht; nach beendigter Destillation öffnet ein Arbeiter die vordere Thür, faßt die Kette mit einem Haken, zieht diesen an sich und entleert dadurch den ganzen Inhalt der Retorte, ohne so viel Holzkohlen zu zerbrechen, als wenn Stangen und Schaufeln angewandt worden wären.

Die Ausbeute an Holzkohlen und condensirbaren Stoffen hängt ganz von der Qualität des Holzes und der Regulation der Hitze ab. Im Anfange heizt man nur schwach und steigert die Temperatur im Verhältniß zur Dauer des Processes, zuletzt bis zur schwachen Rothglühhitze, um alle flüchtigen Producte auszutreiben. Man erhält die stärkste Säure aus auf trocknem Boden gewachsenem Laubholz; die darauf folgende aus auf nassem Boden gewachsenem Laubholz; endlich die schwächste aus Fichten und anderen harzreichen Bäumen. Die Ausbeute aus letzteren Holzsorten ist jedoch nicht so gering, als man gewöhnlich angiebt, wenn man auf die Regulation der Temperatur und auf die vollkommene Verkohlung viel Aufmerksamkeit verwendet.

Die folgende Tabelle von Stolze giebt die aus einem Pfunde trocknem Holz zu erlangende Ausbeute an Säure, Theer und Kohle.

Ein Pfund Holz.		Gewicht an Säure.	Eine Unze der Säure wird durch kohlensaures Kali gesättigt.	Gewicht des Theers.	Gewicht der Holzkohle.
	Botanische Namen.	Unzen.	Gran.	Unzen.	Unzen.
Birke	Betula alba	$7\frac{1}{8}$	55	$1\frac{3}{8}$	$3\frac{7}{8}$
Buche	Fagus sylvatica	7	54	$1\frac{1}{2}$	$3\frac{7}{8}$
Großblättrige Linde	Tilia Platyphylla	$6\frac{7}{8}$	52	$1\frac{7}{8}$	$3\frac{5}{8}$
Traubeneiche	Quercus robur	$6\frac{7}{8}$	50	$1\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{8}$
Esche	Fraxinus excelsior	$7\frac{1}{2}$	44	$1\frac{3}{8}$	$3\frac{3}{4}$
Roßkastanie	Aesculus hippocastanum	$7\frac{3}{8}$	41	$1\frac{5}{8}$	$3\frac{1}{2}$
Italienische Pappel	Populus dilatata	$7\frac{3}{8}$	40	$1\frac{3}{8}$	$3\frac{3}{4}$
Silberpappel	Populus alba	$7\frac{3}{8}$	39	$1\frac{1}{4}$	$3\frac{3}{4}$
Faulbaum	Prunus padus	7	37	$1\frac{1}{4}$	$3\frac{1}{2}$
Weide	Salix	$7\frac{3}{8}$	35	$1\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$
Kreuzdorn	Rhamnus	$7\frac{1}{2}$	34	$1\frac{3}{8}$	$3\frac{1}{2}$
Campecheholz	Haematoxylon campechianum	$7\frac{1}{8}$	35	$1\frac{1}{2}$	2
Erle	Alnus	$7\frac{3}{8}$	30	$1\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$
Wachholder	Juniperus communis	$7\frac{1}{4}$	29	$1\frac{3}{4}$	$3\frac{5}{8}$
Weißtanne	Pinus abies	$6\frac{5}{8}$	29	$2\frac{1}{8}$	$3\frac{3}{8}$
Fichte	Pinus sylvestris	$6\frac{3}{4}$	28	$1\frac{7}{8}$	$3\frac{1}{2}$
Sadebaum	Juniperus sabina	7	27	$1\frac{7}{8}$	$3\frac{5}{8}$
Rothtanne	Abies pectinata	$6\frac{3}{8}$	25	$2\frac{1}{4}$	$3\frac{3}{4}$

Vierundachtzig Pfund Holz.	Holzkohle.	Ein Centner Holz liefert Holzkohle.	Holzessig.	Spec. Gew. des Holzessigs.	Spec. Gew. der mit Kalk gesättigten Säuren.	Nicht condensirbare Producte.	Gehalt an reiner Säure.
Birke	$23\frac{1}{2}$	31,33	45	1,046	1,080	15	1,86
Ulme	$21\frac{1}{2}$	28,66	$45\frac{1}{2}$	1,036	1,075	$17\frac{1}{2}$	2,26
Weide	18	24,00	49	1,029	1,045	17	0,77
Buche, bei niedriger Temperatur	24	32,00	46	1,039	1,090	14	3,06
„ bei hoher Temperatur	20	26,64	47	1,034	1,067	17	2,40
Bohnenbaum	20	26,64	46	1,030	1,055	18	2,00
Esche	23	30,68	48	1,035	1,078	13	2,45
Eller	20	26,64	48	1,030	1,065	16	1,86
Hagedorn	20	26,64	27	1,040	1,100	37	3,73
Junge Eiche	28	37,33	39	1,038	1,085	14	3,06

Dreihundert dreiundsechzig Pfund Holz.	Holzkohle.	Holzkohle aus einem Centner Holz.	Holzessig.	Spec. Gew. des Holzessigs.	Eine Unze derselben wird durch doppeltkohlensaures Kali gesättigt, in Granen.	Ausbeute an trocknem essigsaurem Kalk.
Buche	84	28,00	180	1,029	9½	25
Wallnuß	72	24,00	150	1,018	7	14½
Birke (3 Jahr n. d. Fällung)	70	23,33	120	1,031	11	13
Eiche	91	30,33	190	1,022	8	24
Esche	90	30,00	190	1,024	8	22
Apfel	70	23,33	200	1,017	6	18
Ahorn	77	25,66	145	1,018	6	20

Neuere Versuche von Peters lieferten bei lufttrocknem Holze folgende Resultate:

	Theer. Proc.	Holzessig. Proc.	Essigsäure. Proc.	Kohle. Proc.
Fichte	9,4	40,6	2,8	28,3
Föhre	10,1	44,9	2,7	28,0
Tanne	11,0	40,9	2,4	26,1
Lärche	9,5	42,8	2,9	22,6
Weide	6,2	43,4	6,3	23,6
Esche	6,4	46,8	4,0	23,7
Ahorn	6,2	42,2	5,5	26,3
Linde	8,9	46,2	6,3	21,8
Weißbuche	4,9	48,3	6,1	23,9
Eiche	6,4	47,6	5,4	24,9
Rothbuche	6,2	46,3	5,3	23,8
Birke	6,0	48,0	5,7	21,1
Erle	5,2	47,7	3,9	24,0

Die durchschnittliche Ausbeute, die drei Fabriken in der Umgegend von Paris aus 4000 Pfd. Buchen- und Eichenholz erhielten, betrug an:

Holzkohle.... 1014 Pfd.
Holzessig.... 2335 „ von spec. Gew. 1,027 = 416 Pfd. trockner essigsaurer Kalk.
Theer....... 330 „

In der Fabrik von Mollerat in Nuits beträgt die Ausbeute aus 1000 Steeres, die 5120 Ctnr. wiegen:

Holzkohle	1280	Centner.
Holzessig	850	„
Essigsäure	54	„
Bleizucker	152	„

Folgende Quantität rohen Holzessigs wurde in einer sich in gutem Gange befindlichen englischen Fabrik durch Destillation von 1634 Klafter Holz erhalten; das durchschnittliche Gewicht eines jeden Klafters betrug 512 Centner.

174	Klafter	lieferten	23,923	Gallonen	zu 10 Pfd.
160	„	„	27,720	„	„ „ „
252	„	„	30,424	„	„ „ „
318	„	„	40,584	„	„ „ „
330	„	„	55,900	„	„ „ „
400	„	„	50,700	„	„ „ „

Wir lassen endlich noch einen Monatsbericht einer Fabrik in der Nähe von Paris, wo die Hitze von Kohksöfen zur Verkohlung angewandt wird, folgen:

Debet.	Frcs. Ct.	Credit.	Frcs. Ct.
1000 Hect. Kohlen zu 50 Fr. pr. 15 Hect.	3333, 33	1520 Hectoliter Kohks zu 49 Fr. pr. Hect.	4312, —
500 Steeren Holz zu 9 Frcs. 20 Cent.	4600, —	30 Hect. Kohksabfälle zu 32 Fr. 50 Ct.	975, —
Tagelohn an die Arbeiter bei den Kohksöfen	120, —	750 Maß Holzkohlen zu 6 Fr.	4500, —
Tagelohn an 6 Arbeiter	450, —	150 Maß 2. Sorte zu 5 Fr.	750, —
Tagelohn und Wohnung für 2 Fuhrleute	200, —	50 Maß 3. Sorte zu 4 Fr.	200, —
Unterhaltung für 2 Pferde	180, —	25 Maß wie Pulver zu 2 Fr. 50 Ct.	62, 50
Gehalt des Directors	200, —	200 Faß Holzessig zu 15 Fr.	3000, —
Abnutzung zu 10 Proc. vom Werthe der Fabrik angenommen	500, —	Theer	165, —
5 Proc. Zinsen für das Capital	416, —		
Miethe für Bodenraum und Keller zum Lagern der Holzkohlen	100, —		
	Frcs. 10099, 33		Frcs. 13964, 50

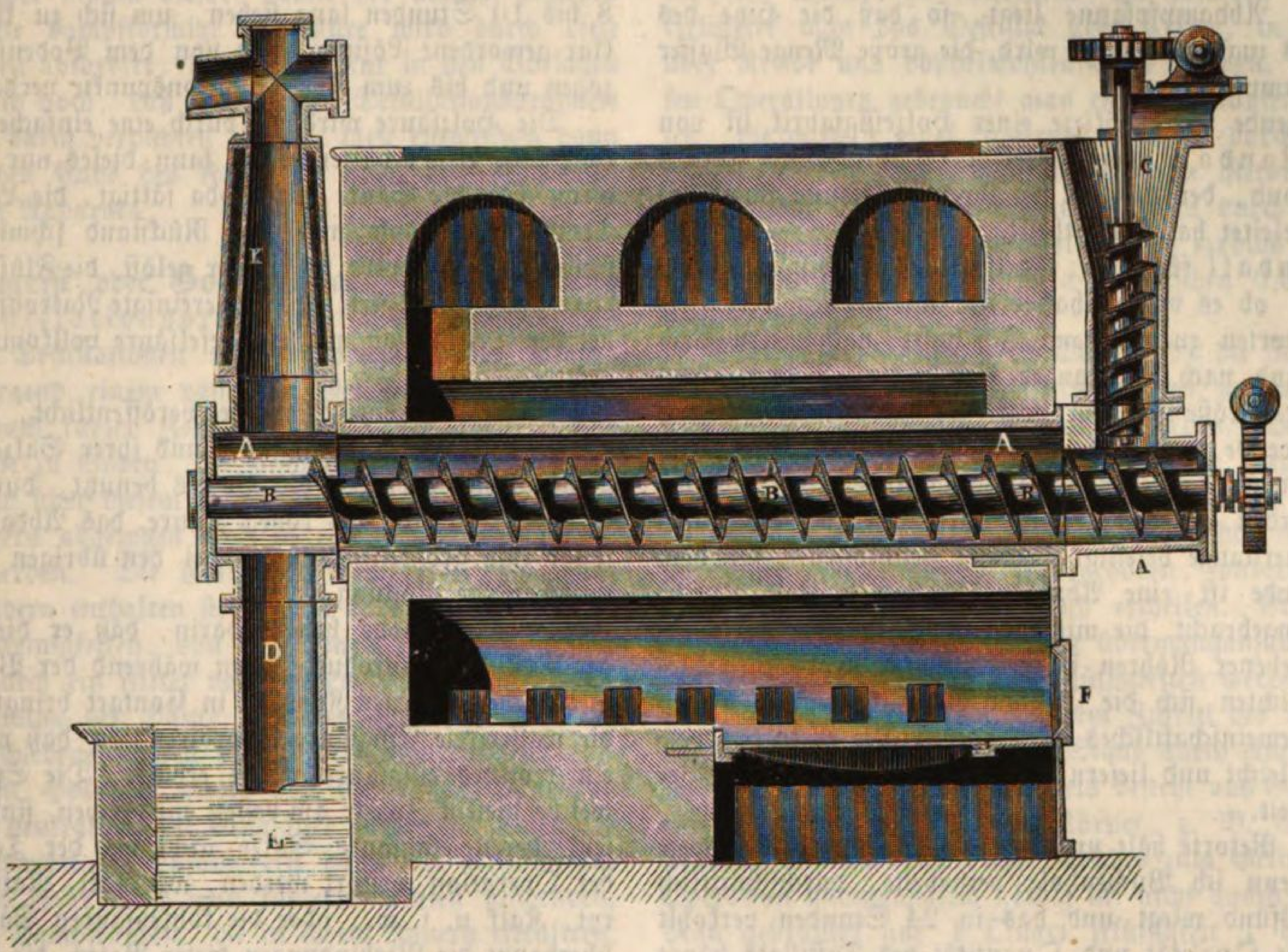
A. P. Halliday in Salford erhielt ein Patent für die Darstellung des Holzessigs aus Sägespänen, gebrauchter Lohe und aus den ausgelaugten Farbhölzern; es wird in der Fabrik der Herren Hervey, Peak und Hervey, die die großartigsten Anstalten für die Gewinnung der Farbstoff-Extracte in England besitzen, ausgeführt; ebenfalls in der Fabrik der Herren Hadfield und Kenney und bei Herren Halliday, Podhin und Comp. Man hat lange Zeit versucht, die Destillation der Sägespäne mit Vortheil auszuführen; man erhielt aber stets ein ungünstiges Resultat, da der dazu angewandte Apparat unbrauchbar war; denn es bildete sich beim Erhitzen der mit diesem Material gefüllten Retorte an den Seiten eine feste Kruste von verkohlten Sägespänen, die den weiteren Fortschritt des Processes, wegen ihres schlechten Wärmeleitungsvermögens, verhinderte.

Fig. 572 ist eine Zeichnung des Herrn Halliday patentirten Apparats, durch den das eben erwähnte Hinderniß beseitigt ist. Die Sägespäne, die gebrauchten Farbhölzer u. s. w. werden in den Trichter H, der sich über dem vorderen Ende eines gewöhnlichen Cylinders AA befindet, gebracht; in diesem Trichter dreht sich eine verticale Schraube C, die das Material in geeigneten Quantitäten in den Cylinder gelangen läßt; letzterer liegt horizontal und wird durch den Ofen F geheizt. Eine zweite Schraube B erhält das in die Retorte gelangte Material in steter Bewegung und treibt es zu gleicher Zeit nach und nach an das andere Ende des Cylinders. Das Holz wird, während es durch die Retorte fortschreitet, nach und nach verkohlt, so daß sämmtliche flüchtigen Producte ausgetrieben sind, wenn es am anderen Ende ankommt. Mit dem äußersten Ende der Retorte sind zwei Röhren verbunden; D geht abwärts und mündet in ein luftdicht verschlossenes, gußeisernes Gefäß oder in eine mit Wasser gefüllte Cisterne E, die andere Röhre K führt die Destillationsproducte in den Condensationsapparat, der

aus mit kaltem Wasser umgebenen Röhren besteht. Die Herren Hervey und Comp. verwandeln ihren sämmtlichen Abfall der Farbhölzer auf diese Weise mit Vortheil in Essigsäure; die als Nebenproduct gewonnenen Holzkohlen eignen sich sehr gut zur Stahlfabrikation.

Die Ausbeute an Säure ist bei Halliday's Proceß ungefähr eben so groß, als die, welche man bei Anwendung von gutem Holz nach den gewöhnlichen Methoden erhält. Die Herren Hadfield und Comp. und Halliday und Comp. verarbeiten Sägespäne und erhalten ein Resultat, welches mit der Angabe chemischer Werke, daß harzreiche Hölzer verhältnißmäßig sehr wenig Säure liefern, durchaus nicht übereinstimmt. Acht Retorten, die nach diesem Patent construirt sind, von 14 Zoll Durchmesser erzeugen in 24 Stunden eben so viel Holzsäure, als 16 einfache Retorten von 3 Fuß Durchmesser. Die Holzkohle aus den Sägespänen wird in großen Quantitäten zur Darstellung des künstlichen Düngers angewandt, und besitzt in einem hohen Grade die Eigenschaft, den in Färbereien gebrauchten Harn zu desinficiren, und bietet daher ein leichtes Mittel, die aus diesen Harncisternen erwachsende Unannehmlichkeit zu beseitigen. Die Herren Hargreaves in Accrington geben aus praktischer Erfahrung an, daß das Absorptionsvermögen dieser Holzkohle für das Ammoniak und die übrigen stickstoffhaltigen Substanzen des Harns so groß sei, daß man die flüssigen Theile des mit dieser Holzkohle behandelten Harns gänzlich entfernen könne, ohne irgend einen Verlust an Düngekraft zu haben, da alle als Düngmaterial werthvollen Substanzen von der Kohle zurückgehalten werden, und so auf eine leichte und ökonomische Weise dem Boden einverleibt werden können.

Fig. 572.



Die durchschnittliche wöchentliche Ausbeute aus 8 Retorten, in denen während dieses Zeitraums 20 Tonnen Sägespäne verkohlt worden, beträgt an:

Holzsäure spec. Gewicht 1,050 (10° Twaddle) 2484 Gallonen,
Theer .... 240 „

Zur Vergleichung wollen wir die durchschnittliche Ausbeute, welche aus einer Tonne Holz in den gewöhnlichen Cylindern erhalten wird, folgen lassen:

Gewicht des Holzes		2240 Pfd.
„ „ Holzessigs	1277 Pfd.	
„ der Holzkohle	600 „	1877 „
Verlust — unverdichtbare Gase		363 „

Die Ausbeute ist, je nach der Trockenheit des Holzes, etwas größer oder kleiner, sie variirt aber gewöhnlich zwischen 124 und 127 Gallonen von 6° Twaddle oder 1,030 spec. Gew. und 600 Pfd. Holzkohle; man sieht daher, daß man aus Sägespänen nicht allein dieselbe Quantität Essigsäure wie aus gutem Holz erzeugen kann, sondern daß sogar die Qualität derselben weit besser als jene ist.

An solchen Orten, wo man die Farbhölzer in großen Quantitäten erhalten kann, läßt sich diese Methode mit bedeutendem Vortheile ausführen.

Solomons und Azuley nahmen ein Patent für einen Proceß, dessen Haupteigenthümlichkeit darin besteht, daß sie als Wärmequelle überhitzten Wasserdampf anwenden, den sie über das Material streichen lassen, wodurch jedes kleinste Theilchen gleichmäßig erhitzt wird. Die zurückbleibende Holzkohle ist sehr gut zum Dünger geeignet; die übrigen Producte sind ganz dieselben, wie bei der durch directe Heizung ausgeführten Destillation.

Der die Destillationsproducte begleitende Wasserdampf verdünnt die Essigsäure so sehr, daß das Patent nicht mit Vortheil ausgeführt und benutzt werden könnte, wenn nicht ein Chemiker die Einrichtung getroffen hätte, daß die Dämpfe durch ein Schlangenrohr zu passiren hätten, welches in einer mit den Destillationsproducten gefüllten Abdampfpfanne liegt, so daß die Hitze des Dampfes zugleich benutzt wird, die große Menge Wasser zu verdampfen.

Folgende kurze Skizze einer Holzessigfabrik ist von Herrn Randall, dem Director der Pitchcombe Works bei Stroud, der dieselbe seit ihrer Gründung im Jahre 1842 geleitet hat, mitgetheilt.

Randall führt an: Es ist bis jetzt noch nicht entschieden, ob es vortheilhafter sei, mit großen oder kleinen Retorten zu arbeiten. Ich halte, nach vielen Versuchen und nach jahrelanger Erfahrung, Retorten von mittlerer Größe für am praktischsten. Die, welche ich hier anwende, sind $9\frac{1}{2}$ Fuß lang und $2\frac{1}{2}$ Fuß weit; sie liegen zu je 3 oder 5 horizontal in einem Gewölbe. Sie werden an den Enden durch Deckel, die durch eine Querstange befestigt werden, geschlossen. An dem einen Ende ist eine Abzugsröhre von 8 Zoll Durchmesser angebracht, die mit einer Reihe anderer mit Wasser umgebener Röhren in Verbindung steht; in letzteren verdichten sich die Destillationsproducte und fließen in ein gemeinschaftliches Reservoir. Die Retorten heizen sich leicht und liefern eine Holzkohle von guter Beschaffenheit.

Jede Retorte hält ungefähr ein halbes Klafter, welches, wenn ich Buchenholz verarbeite, durchschnittlich 1200 Pfund wiegt und das in 24 Stunden verkohlt ist. Die Qualität und Quantität des Destillats hängt natürlich gänzlich von der Beschaffenheit des Holzes ab; es ist am vortheilhaftesten, das Holz nach der Fällung 6 Monate lang liegen zu lassen, da dieses die stärkste Säure liefert. Ein Klafter solchen Holzes liefert 120 bis 130 Gallonen Flüssigkeit, d. h. Säure, Wasser, Naphta und Theer, und hinterläßt ein Fünftel seines Gewichts Holzkohle. Der nächste Proceß besteht darin, die einzelnen Producte zu trennen; zu diesem Zweck lasse ich die Flüssigkeit in kupferne Destillirblasen bringen; diese werden der Sicherheit halber durch Dampf geheizt. Zuerst geht schwacher und unreiner Holzgeist (Naphta) über, der für sich aufgefangen wird; dann kommt die Holzsäure und endlich bleibt der Theer in der Blase zurück. Manche Fabrikanten ziehen vor, die Flüssigkeit vor der Destillation mit Kalk zu neutralisiren, — dieses mag für die Gewinnung des Holzgeistes vortheilhaft sein; man erhält dann aber nie ein so gutes Kalksalz, als wenn man die Säure vorher destillirt.

Nach der Destillation bringe ich die Säure in große Kübel oder Bottiche und neutralisire sie mit Kalk. Die trübe Flüssigkeit bleibt einige Stunden lang stehen und wird dann, nachdem sie ganz klar geworden ist, in die Abdampfpfannen gebracht. Die Pfannen, welche ich hier anwende, sind von Schmiedeeisen, 9 Fuß lang, 4 Fuß breit und 2 Fuß tief; sie halten 450 Gallonen Flüssigkeit. Die Lösung des essigsauren Kalkes wird dann so weit verdampft, daß sie beim Erkalten zu einem dicken Breie erstarrt, der Rückstand wird in Körbe gebracht, damit die Mutterlauge so viel wie möglich abtropfe, und endlich getrocknet. Dieses ist das gewöhnliche Verfahren, welches ich zur Darstellung des essigsauren Kalkes befolge; wenn aber ein sehr gutes Salz verlangt wird, so lasse ich die Flüssigkeit vorsichtig bis zu einem gewissen Punkte verdampfen, dann bleibt sie 8 bis 10 Stunden lang stehen, um sich zu klären, die klar gewordene Lösung wird von dem Bodensatze abgezogen und bis zum Krystallisationspunkte verdampft.

Die Holzsäure wird nie durch eine einfache Destillation ganz rein erhalten; man kann dieses nur erreichen, wenn man die Säure mit Soda sättigt, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand schmilzt. Die schwarze Masse wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtrirt und krystallisirt; das so gereinigte Natronsalz liefert bei der Destillation mit Schwefelsäure vollkommen reine Säure.

Paur hat eine Methode veröffentlicht, welche er zur Darstellung der Essigsäure und ihrer Salze aus den Destillationsproducten des Holzes benutzt, durch welche er die Destillation der rohen Säure, das Abdampfen, ja sogar zum größten Theil die bei den übrigen Processen nothwendige Röstung erspart.

Seine Methode besteht darin, daß er die Dämpfe der Destillationsproducte schon während der Verkohlung mit solchen trocknen Körpern in Contact bringt, die nur die wasserfreie Essigsäure absorbiren, so daß man gleich ein trocknes essigsaures Salz erhält. Die Substanzen, welche diesem Zwecke am besten entsprechen, sind die Basen, deren essigsaure Salze nicht bei der Temperatur der Operation zerstört werden, wie Kali, Natron, Baryt, Kalk u. s. w., oder die kohlensauren Salze, oder überhaupt die Verbindungen dieser Basen, die durch Essigsäure zersetzt werden. Man wendet je nach der Localität Aetzkalk, Kalkstein oder Soda an; die beiden ersten Materialien haben den Vorzug, daß man sie sich zu geringem Preise verschaffen kann, man wählt aber dennoch sehr häufig das letztere, weil dieses direct essigsaures Natron liefert, welches man sonst aus dem Kalksalze darstellen müßte, da sich nur das erstere zur Darstellung einer reinen Essigsäure verwenden läßt.

Dieser Proceß läßt sich bei jeder Verkohlungsweise ausführen; wir wollen kurz beschreiben, wie er sich mit der Meilerverkohlung verbinden läßt. Es ist bekannt, daß die Verkohlung in den Meilern durch die Hitze bewirkt wird, welche durch die Verbrennung eines Theils des Holzes entsteht. Am Fuße des Meilers sind Luftlöcher angebracht, durch die die zur Verbrennung nöthige Luft in den Haufen gelangt; in dem Maße, wie die Verkohlung fortschreitet, bohrt der den Meiler beaufsichtigende Arbeiter Löcher in verschiedenen Höhen, wodurch die Dämpfe entweichen können. Statt dieser letzteren Oeffnungen bringt Paur, schon bei der Construction des Meilers, eine Menge eiserner oder thönerner Röhren von 1 Zoll innerem Durchmesser in die äußere Wand an solche Stellen, wo es später erforderlich sein wird, den Zug abzuleiten. Die Röhren bestehen aus kurzen Stücken, die durch Verbindungen zusammengefügt werden, und sind so gelegt, daß man sie sehr leicht erreichen kann, um durch Oeffnen oder Schließen einer Reihe der Röhren dem Zug die erforderliche

Richtung geben zu können. Die Röhren münden in Vorlagen, die in unmittelbarer Nähe des Meilers angebracht sind, die aus Fässern von 14 Zoll Durchmesser und 3 $^1/_2$ Fuß Höhe bestehen und mit großen Stücken Aetzkalk, Kreide oder Soda gefüllt sind, doch so, daß ein hinreichender Raum bleibt, damit der Rauch abziehen könne; die dampfförmige Essigsäure wird durch diese Substanzen absorbirt, die Temperatur in den Vorlagen ist aber so hoch, daß die übrigen Destillationsproducte sich nicht darin verdichten können; diese entweichen dann am anderen Ende des Fasses in einen kalt gehaltenen Theil des Apparats.

Holzgeist oder **Holznaphta.** — Reinigung der Destillationsproducte. Das Product von mehreren Destillationen wird in einem großen Bottich oder in irgend einem passenden Gefäße gesammelt, wo es sich nach kurzer Zeit in zwei Lagen theilt. Der Theer sinkt zu Boden, die Essigsäure und der Holzgeist schwimmen über diesem und können mittelst eines Hahnes oder Hebers abgezogen und in ein anderes Gefäß gebracht werden. Die Flüssigkeiten sind aber nie ganz klar, sondern enthalten stets mehr oder weniger mechanische Unreinigkeiten, von denen man sie befreit, indem man sie durch ein Filter von grobem Sande laufen läßt. Die Trennung der Säure von dem Holzgeist wird auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt; man destillirt entweder den Holzgeist direct von der rohen Säure ab oder man neutralisirt die Essigsäure zuerst mit Kalkmilch und unterwirft die Lösung erst dann der Destillation. Im ersten Falle muß man kupferne Blasen anwenden, die durch Dampfröhren, die in ihrem Innern circuliren, erhitzt werden; im zweiten Falle kann man aber eiserne Retorten benutzen und diese dem directen Feuer aussetzen. Die Blasen haben je nach dem Umfange der Fabrikation eine verschiedene Größe, die kupfernen enthalten gewöhnlich 2000 Quart. Man destillirt so lange, bis aller Holzgeist übergegangen ist, was man daran erkennt, daß ein Theil des Destillats sich nicht mehr entzündet und mit weißer Flamme brennt, wenn man es auf ein helles Feuer fallen läßt. Der Holzgeist ist in den meisten Fällen ausgetrieben, wenn $^1/_5$ der Flüssigkeit in der Vorlage condensirt ist; man wechselt dann den Recipienten und setzt die Destillation so lange fort, bis die Blase fast leer ist; der zurückbleibende Theer und die ölartigen Substanzen werden durch einen Hahn am Boden der Retorte abgelassen. Wenn man nicht eine augenblickliche Verwendung für die Säure hat, so unterbricht man die Destillation, nachdem aller Holzgeist übergegangen ist, und überläßt den Rest der Flüssigkeit einige Zeit lang der Ruhe, wobei noch viele theerartige Substanzen abgeschieden werden.

Manche Fabrikanten ziehen vor, wie schon oben erwähnt ist, die rohe Holzsäure vor der Destillation mit Kalk zu neutralisiren, sie destilliren dann den Holzgeist von der Lösung des essigsauren Kalkes ab und bringen die zurückbleibende Flüssigkeit bis zur weiteren Verarbeitung in Reservoirs, um sie so klar wie möglich werden zu lassen.

Die weitere Reinigung des rohen Holzgeistes wird durch wiederholte Rectificationen bewirkt; man destillirt ihn zu diesem Zweck zuerst über Aetzkalk, dann über ein Gemisch von gebranntem Kalk und kaustischer Soda oder Aetzkali; endlich zum letzten Male fügt man einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, um eine Spur Ammoniak, welches durch die Behandlung mit den Alkalien gebildet sein könnte, zu entfernen. In manchen Fabriken rectificirt man das Destillat über Kreide, in anderen über Kreide und doppeltkohlensaures Natron. Zu diesen Operationen gebraucht man entweder kupferne Blasen, die mittelst einer kupfernen Spirale durch Dampf geheizt werden, oder man beschützt die Retorte durch eine eiserne Hülle und erhitzt sie dann durch directes Feuer. Der so gewonnene Holzgeist ist farblos und hat ein specifisches Gewicht, welches zwischen 0,870 und 0,832 variirt.

Wildsmith erhielt ein Patent für die Reinigung der sauren und der geistigen Flüssigkeiten, welche bei der Destillation des Holzes gewonnen werden. Seine Erfindung beruht auf der Anwendung von Oxydationsmitteln unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, wodurch er die Kohlenwasserstoffe zerstören will, die nicht zur Essigsäure oder zum Holzgeist gehören, sondern diesen nur einen unangenehmen Geruch ertheilen. Er wendet hierzu zweifach chromsaures oder übermangansaures Kali auf folgende Weise an: Die Flüssigkeiten werden in einen Bottich gebracht, der vor dem Zutritt der Luft und vor der Verunreinigung durch Staub durch einen Deckel geschützt ist; ein Theil des Deckels besteht aus Glas oder einem anderen durchsichtigen Körper, z. B. Glimmer, Marienglas, um das Licht, welches zum Gelingen der Operation unumgänglich nöthig ist, nicht auszuschließen. Man gebraucht auf 1 Quart Flüssigkeit 1 Unze der oben erwähnten Verbindungen und bringt entweder das Salz in feinem Pulver auf einmal in die Flüssigkeit. oder fügt es in kleinen Quantitäten unter heftigem Umrühren nach und nach hinzu. Die zur Reinigung erforderliche Zeit hängt von der Menge des Theers ab, der in der Flüssigkeit vorhanden ist; gewöhnlich reichen jedoch 14 bis 21 Tage hin. Der Sonnenschein befördert den Proceß sehr, da er die Verbindung des Sauerstoffs der Oxydationsmittel mit den Kohlenwasserstoffen des Theers sehr erleichtert. Man kann noch manche andere Körper als Oxydationsmittel anwenden, z. B. Braunstein, oder Chlorgas, welches man so lange durch die Flüssigkeiten streichen läßt, bis alle theerartigen Substanzen zerstört sind, das zweifach chromsaure oder übermangansaure Kali ist aber am meisten für diesen Proceß geeignet; sie werden außerdem, nachdem sie ihren Zweck erfüllt haben, in solche Körper verwandelt, die keinen nachtheiligen Einfluß auf die Säure oder den Holzgeist haben und die dann leicht durch Destillation von diesen getrennt werden können. Man könnte mit Erfolg chlorsaures Kali zu der Raffination anwenden, es ist aber ein weit theureres Salz, als die von Wildsmith angeführten, und wird wahrscheinlich deshalb nicht angewandt. Während der ganzen Dauer des Oxydationsprocesses muß die Flüssigkeit täglich ein- oder zweimal heftig umgerührt werden, um die Substanzen so viel wie irgend möglich mit einander zu vermischen. Im Deckel des Fasses sind bewegliche Glasscheiben angebracht, durch welche man Proben der Flüssigkeit aus dem Bottich

nehmen kann, ohne den ganzen Deckel zu öffnen. Durch diese Proben erhält man die genaueste Auskunft über den Zustand des ganzen Liquidums und weiß daher nach ihnen zu beurtheilen, ob die Reinigung vollendet ist oder ob die Wirkung der Oxydationsmittel noch nicht zu Ende ist. Wenn man den Proceß zu beschleunigen wünscht, so fügt man Schwefelsäure oder Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) im Verhältniß von 1 Pfd. auf 200 Quart zu der spirituosen Flüssigkeit. Der Zweck dieses Zusatzes ist, einen Theil der mit dem Kali verbundenen Säuren in Freiheit zu setzen, um so den theerartigen Substanzen, die größtentheils aus Kohlenwasserstoffen bestehen, eine möglichst große Menge Sauerstoff darzubieten.

Die Flüssigkeit wird, nachdem die Oxydation vollendet ist, der Destillation unterworfen, wodurch man farbloses, fast geruchloses, zu allen Anwendungen brauchbares Product erhält. Die durchschnittliche Ausbeute an Holzgeist beträgt $1/_2$ bis höchstens $1\,1/_2$ Proc. vom Gewicht des Holzes. Diese Schwankungen in der Quantität rühren theils von der verschiedenen Qualität des Holzes her, — ein anderer Grund liegt aber auch darin, daß die Regulation der Temperatur beim Verkohlen selten genau genug überwacht wird.

Die folgende Tabelle von Ure giebt das specifische Gewicht und den diesem entsprechenden Procentgehalt an reinem Holzgeist in Mischungen desselben mit Wasser bei 15,5° C.

Spec. Gew.	Procentgehalt an Holzgeist.	Spec. Gew.	Procentgehalt an Holzgeist.	Spec. Gew.	Procentgehalt an Holzgeist.
0,8136	100,00	0,8820	77,00	0,9242	58,82
0,8216	98,00	0,8842	75,76	0,9266	57,73
0,8256	96,11	0,8876	74,63	0,9296	56,18
0,8320	94,34	0,8918	73,53	0,9344	53,70
0,8384	92,22	0,8930	72,46	0,9386	51,54
0,8418	90,90	0,8950	71,43	0,9414	50,00
0,8470	89,30	0,8984	70,42	0,9448	47,62
0,8514	87,72	0,9008	69,44	0,9484	46,00
0,8564	86,20	0,9032	68,50	0,9518	43,48
0,8596	84,75	0,9060	67,56	0,9540	41,66
0,8642	83,33	0,9070	66,66	0,9564	40,00
0,8674	82,00	0,9116	65,00	0,9584	38,46
0,8712	80,64	0,9154	63,30	0,9600	37,11
0,8742	79,36	0,9184	61,73	0,9620	35,71
0,8784	78,13	0,9218	60,24		

Eine ähnliche Tabelle ist von Deville zusammengestellt. Ihre Angaben beziehen sich auf die Temperatur von 9° C.

Quantität des Wassers.	Spec. Gew.	Quantität des Wassers.	Spec. Gew.
00 Proc.	0,8070	60 Proc.	0,9429
10 „	0,8371	70 „	0,9576
20 „	0,8649	80 „	0,9709
30 „	0,8873	90 „	0,9751
40 „	0,9072	95 „	0,9857
50 „	0,9232		

Nach Deville variiren die specifischen Gewichte des Holzgeistes und des Alkohols sehr wenig, wenn man seine Angaben auf die Temperatur von 15,5° C. reducirt. Der Holzgeist zeigt nach ihm, ebenso wie der Alkohol, beim Vermischen mit Wasser Contraction und diese ist, wie beim Alkohol, bei einem Wassergehalt von 45,75 Proc. am beträchtlichsten.

Die Angaben über den Siedpunkt des reinen Holzgeistes schwanken zwischen 60 und 66,6° C. Eine absolut genaue Festhaltung des Siedpunktes ist sehr schwierig, weil der Holzgeist nie zum ruhigen Kochen zu bringen ist, sondern stets stoßweise kocht, wobei die Temperatur der Flüssigkeit Schwankungen von mehreren Graden erleidet.

Der Holzgeist, welcher im Handel vorkommt, ist stets mehr oder weniger mit fremden Körpern, wie Aceton, Essigsäuremethyläther und verschiedenen noch wenig untersuchten brenzlichen Oelen u. s. w., verunreinigt, die sein specifisches Gewicht und sein Lösungsvermögen für Harze verändern. Die Anwesenheit dieser Körper ist in manchen Fällen seiner Anwendung durchaus nicht hinderlich, wie z. B. zum Lösen des Schellacks, Sandaracs und anderer Harze; zu allen übrigen Zwecken ist dagegen ein möglichst reiner Holzgeist vorzuziehen. Man erhält einen Holzgeist von niedrigem specifischen Gewichte und frei von Aceton, wenn man den Holzessig vor der Destillation mit Kalk neutralisirt; destillirt man dagegen die rohe Holzsäure für sich, so liefern die ersten Theile des Destillats ein sehr gutes Lösungsmittel für Harze. Der Holzgeist ist im ersten Falle sehr stark und mit Wasser mischbar, während im zweiten Falle ein schwächeres Product erzielt wird, welches sich beim Vermischen mit Wasser trübt.

Chemisch rein erhält man den Holzgeist am besten durch Zersetzung des Oxalsäuremethyläthers. Der Holzgeist wird durch Destillation über gebrannten Kalk zunächst so weit wie möglich vom Wasser befreit und dabei zugleich der Essigsäuremethyläther zersetzt. Gleiche Theile des so gereinigten Holzgeistes und Oxalsäure, die vorher durch Verwittern und schließlich durch Trocknen bei 100° von ihrem Krystallwasser befreit ist, werden dann anhaltend in einem Kolben, der mit dem Abflußrohr eines Kühlapparats verbunden ist, gekocht, so daß das Verdampfende stets in den Kolben zurückfließt. Nach einigen Stunden ist die Bildung des Oxalsäuremethyläthers beendigt. Die warme Flüssigkeit gießt man in eine Retorte und destillirt anfangs bei 100 bis 110° unter Beseitigung des bei dieser Temperatur Uebergehenden. Nach gewechselter Vorlage erhitzt man stärker und erhält so den reinen Aether, der zum Theil schon während der Destillation krystallinisch erstarrt. Man läßt das Destillat an einem möglichst kalten Orte 24 Stunden stehen und befreit die Krystalle durch Pressen zwischen Fließpapier von der anhängenden Mutterlauge, welche alle fremden Stoffe enthält. Die Krystalle werden mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuß vermischt und destillirt, wobei reiner Holzgeist übergeht, der nur noch durch eine Destillation über gebrannten Kalk entwässert zu werden braucht.

Der Holzgeist ist das erste Glied der homologen Reihe der einsäurigen Alkohole (vgl. Bd. I. S. 134). Er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen oder dem Aethylalkohol dadurch, daß er C_2H_2 weniger als dieser enthält. Die Zusammensetzung des Aethylalkohols entspricht der Formel $C_4H_6O_2$. Beide Alkohole leiten sich von dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ab; im Methylalkohol ist ein Atom Wasserstoff durch die ihm äquivalente Menge C_2H_3, im Aethylalkohol durch C_4H_5 vertreten:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Typus.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Methylalkohol.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Aethylalkohol.}}$$

In all seinen wesentlichen Eigenschaften verhält sich der Methylalkohol ganz wie der Aethylalkohol. Er liefert dieselben Zersetzungsproducte wie dieser und geht dieselben Verbindungen ein, die sich von den entsprechenden Aethylverbindungen nur dadurch unterscheiden, daß sie statt C_4H_5 das Radical C_2H_3 enthalten.

Reinigung des rohen Holzessigs. Um die rohe Holzsäure zu reinigen, sättigt man sie entweder vor oder nach der Abscheidung des Holzgeistes mit einer Base, verdampft die Lösung zur Trockne und erhitzt das gebildete Salz so stark, daß alle öl- und theerartigen Körper zersetzt oder verflüchtigt werden, destillirt dann das geröstete Salz mit einer Säure — Schwefelsäure oder Salzsäure — und rectificirt das Product endlich mehrere Male über Chlorcalcium und zuletzt über eine geringe Menge essigsaures Natron. Um die rohe Flüssigkeit zu neutralisiren, wendet man gewöhnlich Kalk oder Soda an; ist dieses noch nicht vor der Destillation geschehen, so läßt man die Säure aus der Blase, nachdem aller Holzgeist ausgetrieben ist, in große Bottiche laufen, um einen Theil ihrer Unreinigkeiten abzulagern; von dort wird sie in ein anderes Gefäß gepumpt und mit Kalkmilch oder Kalkbrei in geringem Ueberschusse versetzt, einige Zeit lang gekocht und dann durch Ruhe geklärt. Nach 10 bis 12 Stunden hat sich der überschüssige Kalk und mit ihm ein großer Theil der Unreinigkeiten abgesetzt, dann ist die darüberstehende Flüssigkeit zum Abdampfen fertig. Manche Fabrikanten wenden zum Abdampfen hölzerne, mit Blei ausgeschlagene Gefäße an, in denen eine Dampfröhre circulirt; andere gebrauchen flache Pfannen von Eisenblech mit directer Heizung. Die Flüssigkeit wird in beiden Fällen häufig mit einem großen hölzernen Spatel gerührt und der an die Oberfläche steigende Schaum sorgfältig entfernt.

Der essigsaure Kalk krystallisirt beim Fortschreiten der Verdampfung und bildet zuerst eine Haut, dann eine nach und nach dicker werdende Lage an der Oberfläche; diese wird mit Löffeln oder durchlöcherten Schaufeln gesammelt und in Körbe, die auf hölzernen Rahmen unmittelbar über der Pfanne stehen, geworfen; durch diese Stellung der Körbe wird ein zu rasches Erkalten des Salzes verhindert und dadurch die Entfernung der Mutterlauge befördert. Man gewinnt so den ganzen essigsauren Kalk, und nennt das Salz, wenn es aus destillirter Säure gewonnen ist, **grauen** essigsauren Kalk, sonst **braunen** essigsauren Kalk. Das Salz wird dann in einem Trockenofen einer Temperatur von 230 bis 250° C. ausgesetzt, um die noch zurückbleibenden harzartigen Unreinigkeiten zu verflüchtigen oder zu verkohlen.

Es ist zur Darstellung der reinen Essigsäure erforderlich, dieses Salz in essigsaures Natron zu verwandeln; man macht zu diesem Zwecke eine Lösung des grauen essigsauren Kalkes von einem specifischen Gewicht 1,200, filtrirt, um die durch die Zersetzung des Theers entstandene Kohle zu entfernen, und fügt unter Umrühren so viel gepulvertes schwefelsaures Natron hinzu, bis ein kleiner Theil des Liquidums nach dem Klarwerden keinen Niederschlag mehr mit einer starken Lösung dieses Salzes hervorbringt. Zur vollständigen Zersetzung ist ungefähr viermal so viel krystallisirtes Glaubersalz erforderlich, als die Quantität des essigsauren Kalkes betrug. Die Nothwendigkeit, eine so große Menge dieses Salzes anwenden zu müssen, beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$\underbrace{CaO\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaurer Kalk.}} + \underbrace{2\,(NaO\,.\,SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Natron.}} = \underbrace{NaO\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Natron.}} + \underbrace{CaO\,.\,SO_3 + NaO\,.\,SO_3}_{\text{Doppelsalz.}}$$

Oder:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\2Na\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\NaCa\end{matrix}\right\}O_4$$

Die Lösung des essigsauren Natrons wird, nachdem sich der schwefelsaure Natron-Kalk abgesetzt hat, abgezogen und verdampft; der Niederschlag wird so lange mit Wasser gewaschen, bis die letzte Quantität fast geschmacklos von dem Kalksalze abfließt; die Waschwasser werden bei späteren Operationen zum Auflösen des essigsauren Kalkes benutzt. Die Verdampfung geschieht in gußeisernen Kesseln von 3 Fuß Tiefe und 6 Fuß Durchmesser und wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,300 erreicht. Wenn man bei der Zersetzung des Kalksalzes einen Ueberschuß von schwefelsaurem Natron angewendet hat, so wird dieses jetzt aus der heißen Lösung in wasserfreien Krystallen abgeschieden werden; es wird durch Schaufeln entfernt und in Körbe, die sich über dem Kessel befinden, geworfen, damit die warme Mutterlauge in die Pfannen zurückfließen könne. Nach der Abscheidung des schwefelsauren Natrons läßt man die Lösung 8 bis 10 Stunden lang stehen, um Unreinigkeiten, Theer u. s. w., die während des Abdampfens unlöslich geworden sind, abzusetzen; dann wird sie in die Kühlschiffe gebracht, um zu krystallisiren, worin sie 3 bis 5 Tage lang bleibt. Die Mutterlauge wird dann von den Krystallen getrennt, wieder concentrirt, von den Unreinigkeiten geschieden und wieder krystallisirt, und so weiter, bis die letzte Mutterlauge keine Krystalle mehr liefert. Man verdampft sie dann zur Trockne und verwandelt den Rückstand entweder, indem man ihn der Rothglühhitze aussetzt, in kohlensaures Natron, oder man erhitzt ihn bis zu 250° C., wodurch die theerartigen Substanzen zerstört werden, und löst das so gereinigte essigsaure Natron in Wasser auf. Die Krystalle des essigsauren Natrons sind aber bei Weitem noch nicht rein, denn die theerartigen Substanzen haften mit großer Hartnäckigkeit an dem Salze und sind sehr schwer zu entfernen. Man löst die erhaltenen Krystalle daher noch einmal wieder auf, verdampft die Lösung bis 1,500, klärt diese und krystallisirt von Neuem; die Mutterlauge wird, wie oben beschrieben ist, behandelt. Um den letzten Rest von theerartigen Substanzen zu zerstören, läßt man die Krystalle in einem eisernen Kessel zuerst in ihrem Krystallwasser schmelzen; man steigert die Temperatur, sobald die Masse bei dieser Hitze wieder fest wird, bis das Salz zum zweiten Male schmilzt, rührt dabei beständig um und richtet seine größte Aufmerksamkeit darauf, daß die Temperatur gleichmäßig erhalten werde und nicht zu hoch steige, und namentlich, daß keine Funken mit der heißen Masse in Berührung kommen, da diese sonst wie Zunder verbrennen würde. Sobald ein weißer Dampf aus dem geschmolzenen Salze

aufsteigt, hat man das sicherste Merkmal, daß man zu stark erhitzt hat; man kann dann die vollständige Zersetzung des Salzes durch Oeffnung der Feuerthüren, und wenn dieses nicht hinreicht, durch sofortige Entfernung des ganzen Feuers verhindern. Man kann den Proceß als beendigt betrachten, wenn das Schäumen des geschmolzenen Salzes aufgehört hat, die Masse ruhig fließt und ein ölartiges Ansehen hat. Die Flüssigkeit wird dann entweder durch eine Röhre im unteren Theile des Kessels abgezogen oder mit Löffeln in eiserne Kasten ausgeschöpft. Nach dem Erkalten zerbricht man das Salz in Stücke, löst diese in ihrem zweifachen Gewicht heißen Wassers, filtrirt durch Beutel und erhält nach der Krystallisation ein fast chemisch reines essigsaures Natron.

Um aus diesem Salze reine Essigsäure darzustellen, bringt man 100 Theile desselben in eine starke kupferne Blase, macht in die Mitte der Salzmasse ein tiefes Loch, gießt in dieses 35 Theile Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. und vermischt das Ganze durch rasches Umrühren mit einem eisernen Spatel. Dann lutirt man den Helm, verbindet ihn mit der Kühlröhre und destillirt bei gelinder Hitze. Es ist am besten, den Helm und die Kühlröhre aus Silber oder Porzellan anfertigen zu lassen, da die Essigsäure sonst leicht kupferhaltig wird. In manchen Fabriken umgiebt man den unteren Theil der Blase mit einem eisernen Mantel und heizt dann entweder durch Hochdruckdampf, oder man füllt ihn mit Oel, Talg, oder leicht schmelzbarem Metall; wenn man Dampf gebraucht, versieht man den unteren Theil des Mantels mit einem Hahne, durch den man von Zeit zu Zeit das condensirte Wasser abläßt; bei der Anwendung von fetten Substanzen muß außerdem ein Sicherheitsventil angebracht sein, durch welches die Dämpfe entweichen können, wenn die Temperatur zu hoch gesteigert werden sollte. Der Mantel wird unmittelbar über die Feuerstelle gesetzt; wenn man Oel u. s. w. anwendet, erhält man eine zur Destillation der Säure hinreichend hohe Temperatur. Gegen das Ende der Destillation nimmt die Säure einen etwas empyreumatischen Geruch an; sobald man dieses bemerkt, wechselt man die Vorlage und sammelt die letzten Portionen in einem besonderen Gefäße. Das Product ist eine fast farblose Säure von 1,050 spec. Gew. Die geringe Färbung und die Spur empyreumatischer Substanzen, welche die Säure enthalten kann, läßt sich fast augenblicklich durch Schütteln mit etwas frisch geglühter, vorher mit Säuren ausgezogener Knochenkohle entfernen, oder indem man sie 14 Tage lang in einem mit Buchenspänen gefüllten Fasse lagern läßt, worauf sie sogleich zum Verkaufe fertig ist. Man erhält eine sehr starke Säure, wenn man die vorhergehende mit geschmolzenem Chlorcalcium destillirt und das Destillat in einer gut abgekühlten Vorlage sammelt; ein Theil der Säure wird sogleich krystallisiren, man trennt die Krystalle von der flüssigen Säure und rectificirt diese noch einmal über Chlorcalcium. Dieses wiederholt man so oft, bis die ganze Masse bei 10° C. erstarrt; die Krystalle werden bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig und geben eine Säure von 1,063 spec. Gew. Zum gewöhnlichen Gebrauch verdünnt man die Säure von 1,050 spec. Gew. mit fünf Theilen Wasser, wodurch sie dem gewöhnlichen Essig gleich wird; um ihr Farbe und Aroma zu geben, fügt man etwas Caramel — gebrannten Zucker — und eine geringe Menge Essigäther hinzu.

Wenn man die Essigsäure zur Darstellung der anderen essigsauren Salze, die in der Technik Anwendung gefunden haben, benutzen will, oder wenn eine absolute Reinheit nicht erforderlich ist, so stellt man sie direct aus dem essigsauren Kalke durch Destillation mit Schwefelsäure dar. In manchen Fabriken in Wales wendet man folgendes Verfahren an: Der Apparat besteht aus zwei besonderen Theilen, aus einem Cylinder, worin die Substanzen gemischt werden, und aus einem Ofen, der zur Destillation des Gemisches dient; der Cylinder ist 4 Fuß lang und hat einen Durchmesser von 2 Fuß, das eine Ende ist durch eine starke eiserne Thür dicht verschlossen, das andere Ende ist mit einer Thür versehen, die aus 2 ungleich großen Theilen besteht, der obere Theil nimmt $^2/_3$, der untere Theil nur $^1/_3$ des Ganzen ein. Durch den oberen Theil geht ein starker eiserner Stab, der ganz durch den Cylinder hindurch geht und dessen anderes Ende in einer Vertiefung der hinteren Thür ruht. An dem Theile des Stabes, der im Innern des Cylinders befindlich ist, sind Querstangen angebracht, die so lang sind, daß sie fast die Wände berühren. Der untere Theil der Thür dient zur Entleerung des Apparats; im oberen Theile der convexen Ebene ist eine Oeffnung angebracht, die durch eine dritte Thür verschlossen werden kann und die zum Füllen des Cylinders dient. Das Verhältniß, in welchem die Substanzen gemischt werden, ist 60 Th. Schwefelsäure auf 100 Th. essigsauren Kalk. Nachdem man den Cylinder gefüllt hat, setzt man den eisernen Stab entweder mittelst Maschinen oder durch Handarbeit in Rotation, wodurch bald eine gleichmäßige Mischung erfolgt; dann öffnet man den unteren Theil der Thür und zieht den Inhalt des Cylinders in ein bereitstehendes Gefäß ab, aus welchem die halbflüssige, breiige Masse in starke eiserne Kasten von 3 bis 4 Fuß Länge, 2 Fuß Breite und 2 Zoll Tiefe gefüllt wird. Diese Kasten werden in einen 5 Fuß langen, 3 Fuß breiten und eben so hohen Ofen gebracht, der aus Eisenplatten zusammengeschroben ist; von dem oberen Ende des Ofens führt eine weite Bleiröhre in den Condensator, der gewöhnlich aus einer mit Wasser umgebenen Bleiröhre besteht. Der Boden des Ofens wird unmittelbar dem Feuer ausgesetzt, welches so lange unterhalten wird, bis nichts mehr übergeht. Die so gewonnene rohe Säure muß zum zweiten Male destillirt werden, um sie von fremden Körpern, wie schweflige Säure, Schwefel und Spuren von Schwefelwasserstoff, zu befreien, die durch Zersetzung eines Theiles der Schwefelsäure durch die Kohle des Theers entstanden sind; die rohe Säure enthält außerdem noch harz- und theerartige Substanzen und manche färbende Körper, die durch Rectification über etwas chromsaures Kali entfernt werden. Die zweite Destillation wird entweder in bleiernen Gefäßen mit eisernem Mantel, oder in kupfernen Blasen mit thönernen oder zinnernen Helmen ausgeführt.

Die durchschnittliche Ausbeute an Essigsäure aus 20 Centner essigsaurem Kalk, der mit 12 Centnern Schwefelsäure spec. Gew. 1,840 oder 15 Centner einer Säure

von 1,77 und 20 Centner Wasser destillirt wird, beträgt 30 Centner von einem spec. Gew. von 1,050.

Die Destillation des essigsauren Kalks mit Schwefelsäure ist eine mißliche Operation, da der entstehende unlösliche schwefelsaure Kalk sich fest am Boden der Destillationsapparate ansetzt und dadurch anfangs Spritzen der Flüssigkeit veranlaßt, schließlich aber festbrennt, wobei einerseits eine Masse von empyreumatischen Substanzen gebildet werden, andererseits aber die Apparate sehr leiden. Es ist daher weit zweckmäßiger, die Zersetzung durch Salzsäure vorzunehmen, nach einem Verfahren, welches zuerst von Völkel angewandt wurde.

Der rohe Holzessig wird zuerst durch Kalk neutralisirt. Ein Theil der Verunreinigungen geht dabei unlösliche, ein anderer Theil lösliche Verbindungen ein; die ersteren scheiden sich mit dem im Ueberschuß zugesetzten Kalk ab und werden nach dem Klären der Flüssigkeit mit dem Bodensatze entfernt; die letzteren bleiben mit dem essigsauren Kalk gelöst und ertheilen der Flüssigkeit eine tief braune Farbe. Die klare Lösung des essigsauren Kalkes wird zur Hälfte verdampft, wobei ein großer Theil der nicht an Kalk gebundenen öligen Stoffe sich verflüchtigt, dann mischt man so viel Salzsäure hinzu, bis gerade eine schwach saure Reaction eintritt. Durch die Salzsäure werden die mit dem Kalk verbundenen Stoffe in Freiheit gesetzt und steigen dann als schaumige Masse an die Oberfläche, von der man sie durch Abschöpfen entfernt, zum Theil verflüchtigen sie sich beim weiteren Eindampfen. Die Lösung wird dann bis zur Trockne verdunstet und das Kalksalz zunächst scharf getrocknet und dann noch so weit erhitzt, als geschehen kann, ohne die Essigsäure zu zersetzen. Durch diese Erhitzung werden alle flüchtigen Stoffe verdampft, die sehr schwer oder kaum flüchtigen werden dadurch so verändert, daß sie später keinen nachtheiligen Einfluß mehr ausüben können.

Um aus dem gereinigten Kalksalz die Essigsäure darzustellen, destillirt man es mit Salzsäure. Die Destillation kann in einer Blase mit kupfernem Helm und bleiernem Kühlrohr ausgeführt werden; wenn die Operation mit der nöthigen Vorsicht geleitet wird, so läßt sich im Destillate weder Kupfer noch Blei nachweisen. Die anzuwendende Quantität Salzsäure kann nicht genau angegeben werden, weil die Zusammensetzung des essigsauren Kalks nie gleich ist, da er stets schon gebildetes Chlorcalcium, Harze und Kohle enthält. Gewöhnlich werden aber 100 Th. essigsaurer Kalk durch 90 bis 95 Th. einer Säure von 1,16 spec. Gew. zersetzt werden, ohne daß das Destillat viel Salzsäure enthalte. Bei jedem vorkommenden Falle kann man leicht die Quantität der anzuwendenden Salzsäure durch ein Experiment im kleinen Maßstabe bestimmen. Der Apparat kann auch so eingerichtet sein, daß man Salzsäure nachfügen kann, wenn man finden sollte, daß die zuerst angewandte Quantität nicht hinreichend sei. So lange das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd nur eine geringe Trübung giebt, kann man sicher sein, daß man keinen Ueberschuß von Salzsäure hat.

Die Destillation der Essigsäure geht gut und leicht von Statten; der essigsaure Kalk löst sich in der Salzsäure und bildet eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, während die Unreinigkeiten abgeschieden werden und an der Oberfläche schwimmen. Die Essigsäure destillirt zwischen 100 und 120° C. und ist nur mit wenig empyreumatischen Producten verunreinigt, da der essigsaure Kalk vorher schon einer weit höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist. Sie hat nur einen schwach empyreumatischen Geruch, der von dem des rohen Holzessigs gänzlich verschieden ist; sie ist völlig farblos und giebt, wenn kein Ueberschuß von Salzsäure gebraucht ist, nur eine geringe Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd. Eine gelbliche Farbe der Säure rührt von mechanisch mit übergerissenen Unreinigkeiten her, denn diese schmelzen, sobald die Temperatur der Flüssigkeit zunimmt, steigen an die Oberfläche und veranlassen sehr leicht ein Spritzen der Flüssigkeit; man thut daher wohl, entweder die geschmolzenen Unreinigkeiten mit einem Löffel von der Oberfläche der Flüssigkeit zu entfernen, oder das warme Liquidum durch ein feuchtes Tuch zu filtriren.

Das specifische Gewicht der auf diese Weise erhaltenen Essigsäure variirt zwischen 1,058 und 1,061. Da man aber selten ein so starkes Product wünscht, so ist es besser, vor der Destillation eine gewisse Quantität Wasser hinzuzufügen, da eine schwächere Säure sich leichter von dem Chlorcalcium abdestilliren läßt. Ein gutes Verhältniß ist 100 Th. essigsaurer Kalk, 90 bis 95 Th. Salzsäure von 1,160 spec. Gew. und 25 Th. Wasser; dieses giebt 95 bis 100 Th. Essigsäure von spec. Gew. 1,015. 330 Pfd. Holzessig liefern 60 Pfd. Essigsäure von obiger Stärke. Die so erhaltene Säure kann durch Destillation über etwas essigsaures Natron noch mehr gereinigt werden.

Die übergehende Säure ist frei von Chlorwasserstoffsäure und vollkommen farblos; sie hat jedoch noch einen geringen empyreumatischen Geruch, der ihr durch Destillation mit 2 bis 3 Proc. zweifach chromsaurem Kali leicht genommen werden kann. Die auf diese Weise gereinigte Säure läßt sich durchaus nicht von der, die durch Zersetzung von vollkommen reinem essigsaurem Natron dargestellt ist, unterscheiden. Sie färbt sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure nicht im Geringsten und reducirt auch nicht eine Spur Silber, wenn sie mit salpetersaurem Silber und Ammoniak versetzt wird. Man kann auch statt zweifach chromsauren Kalis Braunstein zur Reinigung anwenden; die so behandelte Säure giebt aber nach einiger Zeit eine geringe Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd. Eine Spur von empyreumatischem Geruch läßt sich leicht durch frischgeglühte Holzkohlen entfernen. Da man die Essigsäure sehr leicht von Salzsäure befreien kann, schadet ein kleiner Ueberschuß bei der Destillation nichts, es ist sogar bei der späteren Rectification über zweifach chromsaures Kali vortheilhaft. Die letztere Operation kann sehr gut in einer kupfernen Blase mit bleierner Kühlröhre ausgeführt werden. Die so dargestellte Säure kann nur eine Spur Blei enthalten. Wenn man während der Destillation den Luftzutritt verhütet, so tritt diese Verunreinigung nur in der zuerst und zuletzt übergehenden Flüssigkeit ein; wenn diese besonders aufgefangen und zur Darstellung des Bleizuckers zurückgestellt worden, so erhält man die größte Quantität der Essigsäure ohne irgend eine metallische Beimischung. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln kann man die Anwendung der Helme und Kühl-

röhren aus Silber oder Porzellan vermeiden. Der Eintritt der Luft in die Kühlröhren kann verhindert werden, wenn man das untere Ende mit einem Korke verschließt und in diesen ein S-förmig gebogenes Rohr einpaßt.

Man kann diese Methode zur Darstellung der Essigsäure vereinfachen, wenn man den Holzessig vorher destillirt und so den größten Theil des Theeres vor der Bildung des essigsauren Salzes entfernt. Diese vorläufige Destillation verursacht aber eine vergrößerte Ausgabe für Arbeitslohn und Brennmaterial, da dieselbe Flüssigkeit zweimal verdampft werden muß; außerdem bleibt dabei stets ein Theil der Essigsäure mit dem Theer in der Retorte zurück. Dieser Verlust ist bei einer geringen Production allerdings unbedeutend, er ist aber in einer großen Fabrik sehr fühlbar.

Die Ausgabe für die zweimalige Verdampfung könnte durch Anwendung einer zusammengesetzten Blase vermieden werden, denn wenn man die Dämpfe des Holzessigs, statt sie direct zu verdichten, erst durch eine mit Kalkstückchen gefüllte, mit einem schlechten Wärmeleiter umgebene kupferne Vorlage streichen läßt, so wird sämmtliche Essigsäure absorbirt. Die entweichenden Wasserdämpfe können dann noch zur Verdampfung von Mutterlaugen angewendet werden. Dieser Proceß ist jedoch complicirter und liefert nicht mehr Essigsäure als der zuerst beschriebene.

Die hier empfohlene Methode ist weit wohlfeiler und giebt ein viel reineres Product als die gewöhnliche, wobei unreiner essigsaurer Kalk mit Schwefelsäure destillirt wird; ein anderer großer Vortheil besteht in dem Zusatz der Salzsäure bei der Concentration der rohen essigsauren Kalklösung, da hierdurch nach Schnedermann die flüchtigen, schwachsauren, im Holzessig enthaltenen Unreinigkeiten weit leichter entfernt werden, als durch Röstung des essigsauren Kalks mit oder ohne Zusatz von Kalkhydrat.

Bei der Röstung des essigsauren Kalkes erleidet man stets einen bedeutenden Verlust durch Zersetzung, da man wegen der Unschmelzbarkeit des Salzes nicht verhindern kann, daß einzelne Theile zu stark erhitzt werden; man kann die Zerstörung des Salzes durch einen Zusatz von Kalkhydrat etwas vermindern. Wenn man bei der Destillation Salzsäure statt Schwefelsäure anwendet, so schadet die Anwesenheit der Harze, der färbenden Substanzen u. s. w. nichts, vorausgesetzt, daß das Salz vorher stark genug erhitzt war, so daß sämmtliche flüchtige Körper vor dem Zusatz der Säure entfernt sind. Wendet man dagegen Schwefelsäure an, so hat die Säure stets einen schlechten Geruch, ist mit schwefliger Säure und anderen aus der Zersetzung der Harze in hoher Temperatur und durch den Einfluß der Schwefelsäure entstehenden Producten verunreinigt.

Prüfung des Essigs. a) Auf seinen Gehalt an Essigsäure. Da die Essigsäure keine unlöslichen Verbindungen eingeht, so kann man sie nicht aus Lösungen abscheiden und auf gewöhnliche Weise durch Wägung quantitativ bestimmen. Man wählt daher eine indirecte Methode, indem man bestimmt, wie viel von einer Base erforderlich ist, um die in einer gegebenen Menge Flüssigkeit enthaltene Essigsäure zu neutralisiren, und berechnet dann darnach den Gehalt an Essigsäure. Diese Methode kann man auf sehr verschiedene Weise ausführen.

Die älteste, früher allgemein angewandte, aber unstreitig die schlechteste Methode ist die Neutralisation mit kohlensaurem Kali. Man wog eine Unze Essig und zugleich etwa 100 Gran reines kohlensaures Kali ab; der Essig wurde erwärmt und dann nach und nach so viel kohlensaures Kali hinzugeschüttet, bis die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht mehr roth und rothes Lackmuspapier noch nicht blau färbte. Die nicht gebrauchte Menge des kohlensauren Kalis wurde gewogen und von dem ersten Gewicht abgezogen, so daß die Differenz die Menge des kohlensauren Kalis bezeichnete, welche erforderlich war, um eine Unze Essig zu sättigen. Hiernach benannte man den Essig 28-, 30-, 36-, 40-gränig. 69,2 Th. oder 1 Aeq. kohlensaures Kali neutralisiren 60 Th. oder 1 Aeq. Essigsäure. Ein 30-gräniger Essig wird daher in einer Unze 26 Gran Essigsäure enthalten, da $69,2 : 30 = 60 : 26$, oder 5,4 Proc. entsprechen, denn $480 : 26 = 100 : 5,4$.

Diese Methode ist schlecht, weil sie nicht genau ausführbar ist. Das kohlensaure Kali ist ein äußerst hygroskopisches Salz; bei der Aufbewahrung, selbst in gut verkorkten Gläsern, zieht es begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, wodurch sein Gewicht erhöht wird, so daß eine davon abgewogene Menge beträchtlich weniger Salz enthält, als sie sollte. Um diesem abzuhelfen, mußte man eine Quantität vor jeder Untersuchung ausglühen und das frisch geglühte Salz anwenden. Aber während des Wägens nimmt dieses schon wieder Feuchtigkeit auf, noch mehr Feuchtigkeit absorbirt es während der Untersuchung, namentlich wenn man es, wie es meistens geschieht, auf einem Stückchen Papier liegend in den heißen Essig einschüttet, wo das Zurückbleibende den Wasserdämpfen möglichst ausgesetzt ist, so daß man schließlich immer ein wasserhaltiges Salz wägt.

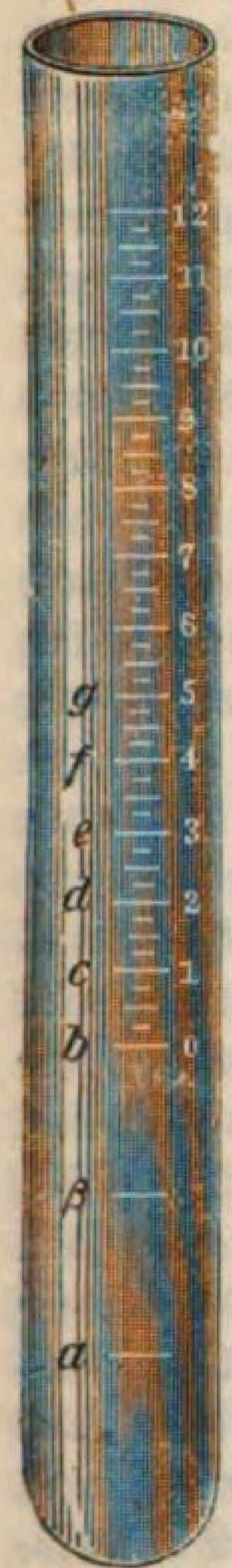
Wenn man die Bezeichnung als gräniger Essig beibehalten will, so kann man die Methode zweckmäßig dahin abändern, daß man das kohlensaure Kali in einer bestimmten Menge Wasser löst und dann diese Lösung statt des Salzes anwendet. In einem geräumigen tarirten Glase wägt man z. B. genau 100 Gran geglühtes kohlensaures Kali ab und giebt dann so viel Wasser zu, daß die Lösung 1000 Gran wiegt. Von dieser Lösung fügt man dann so viel zu einer Unze Essig, bis dieser neutralisirt ist. Bestimmt man nach dem Versuch das Gewicht des Gefäßes wieder und zieht dieses von dem ersten Gewicht ab, so findet man das Gewicht der verbrauchten Lösung und dieses durch 10 dividirt giebt die Gränigkeit des Essigs an.

Für technische Bestimmungen, so z. B. um den Verlauf der Essigbildung in Fabriken, den Gehalt des fertigen Essigs zu controliren u. dgl., eignet sich ein von Otto erdachtes Instrument, das Otto'sche Acetometer, sehr gut. Es ist in Fig. 573 dargestellt und besteht aus einer einen halben Zoll weiten und zwölf Zoll langen Glasröhre, die am einen Ende offen, am anderen zugeschmolzen ist. Auf dieser Röhre sind nun folgende Räume bezeichnet. Bis an den Punkt *a* faßt sie 1 C.-C. Wasser, zwischen *a* und *b*

10 C.-C. Wasser. Die übrigen mit ganzen Zahlen bezeichneten Abtheilungen fassen jede 2,08 C.-C. Wasser und es entspricht dieses Volum dem Volum von 2,07 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniak. Diese Menge Ammoniak ist äquivalent mit 0,1 Grm. reiner Essigsäure.

Zur Ausführung der Prüfung gießt man zuerst bis zu dem Strich *a* vorsichtig bereitete neutrale Lackmustinctur (s. Bd. I. S. 569) in das Rohr, giebt dann von *a* bis *b* den zu prüfenden Essig, welcher sich mit dem Lackmus zu einer rothen Flüssigkeit mischt, und fügt nun unter häufigem Umschütteln so viel Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Proc. Gehalt hinzu, bis die Flüssigkeit gerade wieder blau wird, ein Beweis, daß alle Essigsäure neutralisirt ist. Bei gewöhnlichem guten Essig kann man gleich anfangs bis zum vierten Theilstrich Ammoniak zugeben; man verschließt dann das Rohr mit dem Daumen, kehrt es einmal um, um die Flüssigkeiten zu mischen, und fügt dann langsam so viel Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit oben geblaut bleibt; nachdem man durch Umkehren wieder gemischt hat, wird sie von Neuem roth werden. Der Neutralisationspunkt ist dann nahezu erreicht und man hat nach jedem weiteren Tropfen durch Mischung dafür zu sorgen, daß nicht zu viel zugesetzt werde. Ist die blaue Farbe aber wieder zum Vorschein gebracht, so braucht man nur den Stand der Flüssigkeit an der Scala abzulesen, um den Procentgehalt an Essigsäure direct zu finden. Die Unterabtheilungen der Scala geben viertel, halbe oder zehntel Procente.

Fig. 573.



Bei Flüssigkeiten, die mehr als 12 Procent Essigsäure enthalten, kann das Instrument noch Anwendung finden, indem man nicht den Raum von *a* bis *b*, sondern nur von *a* bis *β* füllt und dann bis *b* Wasser zugießt. Das zwischen *a* und *β* liegende Volum ist gerade halb so groß als das zwischen *a* und *b*, man braucht deshalb nur die erhaltenen Resultate zu verdoppeln, um den Gehalt zu finden. Bei so concentrirten Flüssigkeiten ist aber zu berücksichtigen, daß der Raum zwischen *a* und *b* gerade 10 C.-C. oder Grm. Wasser hält; da das specifische Gewicht der Essigsäure aber höher als das des Wassers ist, so wird man schon bei gewöhnlichem Essig nicht genau 10 Grm., sondern eine dem specifischen Gewicht entsprechende höhere Menge verwenden. Beim gewöhnlichen Essig ist aber dieser Unterschied so gering, daß er füglich vernachlässigt werden kann, bei concentrirterem würde man aber die angewandte Menge, also 5 C.-C., mit dem specifischen Gewicht zu multipliciren haben und es würde demnach ebenfalls die Zahl der verbrauchten Grade Ammoniak nach der angewandten Menge Substanz zu reduciren sein.

Die Methode kann selbstverständlich nur dann zuverlässige Resultate geben, wenn die Ammoniakflüssigkeit genau den richtigen Gehalt hat. Auf ihre Darstellung ist daher die größte Sorgfalt zu verwenden. Man bereitet sie sich, indem man den käuflichen Salmiakgeist mit der erforderlichen Menge Wasser mischt. Zur größeren Erleichterung hat Otto dazu folgende Tabelle berechnet.

Aetzammoniakflüssigkeit,		Um 100 Theile der Probeflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt darzustellen, sind erforderlich:	
welche in 100 an Ammoniak enthält	zeigt ein spec. Gewicht von	an Aetzammoniakflüssigkeit	an Wasser
12,000	0,9517	114,08	886,02
11,875	0,9521	115,3	884,7
11,750	0,9526	116,5	883,5
11,625	0,9531	117,8	882,2
11,500	0,9536	119,0	881,0
11,375	0,9540	120,0	880,0
11,250	0,9545	121,7	878,3
11,125	0,9550	123,0	877,0
11,000	0,9555	124,5	875,5
10,945	0,9556	125,9	875,0
10,875	0,9559	126,0	874,0
10,750	0,9564	127,3	872,7
10,625	0,9569	129,0	871,0
10,500	0,9574	130,4	869,6
10,375	0,9578	132,0	868,0
10,250	0,9583	133,5	866,5
10,125	0,9598	135,0	865,0
10,000	0,9593	137,0	863,0
9,875	0,9597	138,6	861,4
9,750	0,9602	140,4	859,6
9,625	0,9607	142,2	857,8
9,500	0,9612	144,0	856,0
9,375	0,9616	146,0	854,0
9,250	0,9621	148,0	852,0
9,125	0,9626	150,0	850,0
9,000	0,9631	152,0	848,0
8,875	0,9636	154,0	846,0
8,750	0,9641	156,4	843,6
8,625	0,9645	158,7	841,0
8,500	0,9650	161,0	839,0
8,375	0,9654	163,5	836,5
8,250	0,9659	166,0	834,0
8,125	0,9664	168,5	831,5
8,000	0,9669	171,0	829,0
7,875	0,9673	173,8	826,2
7,750	0,9678	176,6	823,4
7,625	0,9683	179,5	820,5
7,500	0,9688	182,5	817,5
7,375	0,9692	185,6	814,4
7,250	0,9697	188,8	811,2
7,125	0,9702	192,0	808,0
7,000	0,9707	195,6	804,4
6,875	0,9711	199,0	801,0
6,750	0,9716	202,8	797,2
6,625	0,9721	206,6	793,4
6,500	0,9726	210,6	789,5
6,375	0,9730	214,7	785,3
6,250	0,9735	219,0	781,0
6,125	0,9740	223,5	776,5
6,000	0,9745	228,0	772,0
5,875	0,9749	233,0	767,0
5,750	0,9754	238,0	762,0
5,625	0,9759	243,4	756,6
5,500	0,9764	249,0	751,0
5,375	0,9768	254,7	745,3
5,250	0,9773	260,8	739,2
5,125	0,9778	267,0	733,0
5,000	0,9783	273,8	726,2

Man braucht nur das specifische Gewicht des Salmiakgeistes mit großer Genauigkeit zu bestimmen, und findet dann, indem man dieses in der zweiten Columne sucht, in der dritten Columne die Menge des Salmiakgeistes, welche mit der in der vierten Columne verzeichneten

Wassermenge gemischt werden muß, um 1000 Th. der Probeflüssigkeit von richtigem Gehalt darzustellen.

Man hat in neuerer Zeit dieser Methode den Vorwurf gemacht, es ließen sich exacte Resultate nicht damit erzielen, und zwar aus dem Grunde, weil die neutralen essigsauren Salze selbst eine schwach alkalische Reaction haben. Wiederholte Versuche haben aber nachgewiesen, daß dieser Einwurf unbegründet ist und daß die Resultate so scharf ausfallen, wie nur wünschenswerth ist.

Hat man nicht täglich oder nicht sehr häufig solche Essigproben zu machen, so wird man nicht eine besondere Probeflüssigkeit sich dazu darstellen, sondern eine Probeflüssigkeit anwenden, die man doch ohnehin zur Hand hat. Es ist dieses Natronlauge von bekanntem Gehalt. Den Gehalt an Natronlauge bestimmt man nach einer titrirten Schwefelsäure und macht ihn mit dieser gleichwerthig, wie im Artikel Ammoniak, Bd. I. S. 566, gezeigt ist. Schwefelsäure einbasisch gedacht, mit dem Atomgewicht 49, ist der reinen Essigsäure mit dem Atomgewicht 60 äquivalent. Nehmen wir an, wie in dem Bd. I. S. 571 gewählten Beispiele, die Schwefelsäure, nach welcher die Natronlauge äquivalent gestellt ist, enthalte in 1 C.-C. 0,01204 Grm. Säure, so wird dieses einem Gehalt von 0,01474 Grm. Essigsäure entsprechen, denn 49 : 60 = 0,01204 : 0,01474. Denselben Gehalt entspricht dann auch die Natronlauge. Will man die Bestimmung der Essigsäure ausführen, so wägt man ein beliebiges Quantum davon ab, verdünnt erforderlichenfalls mit Wasser, färbt mit Lackmus roth und läßt dann aus der Quetschhahnbürette so lange Natronlösung zufließen, bis die blaue Farbe wieder hergestellt ist. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge braucht nur mit dem Essigsäuretiter multiplicirt zu werden, um den Gehalt an Essigsäure zu finden. Es seien z. B. 3,521 Grm. concentrirter Essig angewandt und zur Neutralisation 62,3 C.-C. Natronlauge mit dem Essigsäuretiter 0,01474 verbraucht, so werden die 3,521 Grm. enthalten 62,3 . 0,01474 = 0,918302 Grm. Essigsäure oder $\frac{0,918302 \cdot 100}{3,521} = 26,08$ Proc.

Es ist selbstverständlich, daß diese Methode das Acetometer vollkommen entbehrlich machen kann und daß sie so zu modificiren ist, daß jede Berechnung dabei unnöthig ist. Man würde sich dazu nur sogenannte Normalflüssigkeiten herzustellen haben, von solcher Concentration, daß ihr Gehalt gerade ihrem Atomgewicht in Grammen ausgedrückt im Liter entspricht. Man hätte zu dem Zwecke zunächst eine Normalsäure anzufertigen, indem man 63 Grm. chemisch reine Oxalsäure oder 49 Grm. Schwefelsäure in der Literflasche bis zu 1000 C.-C. mit Wasser verdünnt. Diese Säure entspricht in ihrem Gehalte natürlich einem Aequivalent jeder einbasischen Säure, also 60 Grm. Essigsäure, 36,5 Grm. Chlorwasserstoffsäure, 63 Grm. Salpetersäure. Stellt man nun die Natronlauge, auf dieselbe Weise wie Bd. I. S. 567 beschrieben, dieser Säure gleich, so entspricht die Lauge ebenfalls den Säuren oder 1 C.-C. derselben wird

0,063 Grm. Oxalsäure (krystallisirte),
0,049 „ Schwefelsäure,
0,060 „ Essigsäure,
0,0365 „ Chlorwasserstoffsäure,
0,063 „ Salpetersäure

sättigen, folglich neutralisiren 100 C.-C. der Natronlauge 6,3 Grm. Oxalsäure, 4,9 Grm. Schwefelsäure, 6,0 Grm. Essigsäure, 3,65 Grm. Chlorwasserstoffsäure, 6,3 Grm. Salpetersäure. Wägt man daher die Säuren in diesem Verhältnisse ab, so wird jeder zur Neutralisation verbrauchte Cubikcentimeter Natronlauge einem Procent Säure entsprechen. Von Essigsäure wird man daher 6,0 Grm. abzuwägen haben und man wird, wenn man dieselbe Säure wie in dem obigen Beispiel anwendet, 26,08 C.-C. Natronlauge zur Neutralisation gebrauchen. Man findet so den Procentgehalt durch einfaches Ablesen an der Bürette. Bei ganz verdünnten Säuren kann es vortheilhaft sein, eine größere Menge davon anzuwenden, man wird dann aber immer Multipla des Atomgewichts nehmen, bei Essig also z. B. 60 Grm., und hat dann die verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge nur mit der Zahl zu dividiren, mit welcher man das Atomgewicht multiplicirt hat, also in diesem Falle durch 10. Es seien zur Neutralisation von 60 Grm. Essig 54,2 C.-C. Natron erforderlich gewesen, so enthält der Essig $\frac{54,2}{10} = 5,42$ Proc. Essigsäure.

b) Auf Verunreinigungen und Verfälschungen. Aus unredlicher Absicht werden manchmal dem Essig, um ihn stärker erscheinen zu lassen, andere Säuren zugesetzt oder es wird ein scharfes Gewürz, Pfeffer u. dgl. angewandt, dessen Geschmack dem Essig eine Würze ertheilen soll, die ihm nicht eigen ist. Wenngleich solche Verfälschungen wohl nicht häufig vorkommen, so sind sie doch zu beachten, weil der Genuß solchen Essigs unter Umständen der Gesundheit sehr nachtheilig werden kann. Von Säuren wendet man dazu Schwefelsäure, Weinsäure, seltner wohl Salzsäure oder Salpetersäure an. Man war früher der Ansicht, daß ein aus Malz oder Bier bereiteter Essig nicht haltbar sei, und fand, daß ein solcher Essig durch einen geringen Zusatz von Schwefelsäure conservirt werden könne. So allgemein verbreitet war diese Ansicht, daß in England durch Parlamentsbeschluß gestattet wurde, auf 1000 Th. Essig 1 Th. Schwefelsäure zuzusetzen. Es ist dieses aber durchaus ungerechtfertigt, da ein gut bereiteter Malz- oder Bieressig auch ohne solche Conservationsmittel ganz haltbar ist, und es sollte deshalb jeder Zusatz von fremder Säure, Schwefelsäure u. dgl. als eine Verfälschung betrachtet werden. Bei der Prüfung muß jedoch darauf Rücksicht genommen werden, daß wohl jedes Brunnen- oder Flußwasser, welches zur Essigfabrikation gebraucht wird, geringe Mengen von schwefelsauren Salzen oder Kochsalz enthält; geben daher die zur Auffindung dieser Säuren angewandten Reagentien, Chlorbarium oder salpetersaures Silber, nur geringe Trübungen, so kann man diese unbedenklich unberücksichtigt lassen, erst wenn deutliche Ausscheidungen von schwefelsaurem Baryt oder Chlorsilber dadurch hervorgebracht werden, hat man genauere Bestimmungen vorzunehmen.

Freie Schwefelsäure. Hat man durch Chlorbarium starke Trübung erhalten, so läßt man einen Tropfen des Essigs auf reinem Filtrirpapier verdunsten und erhitzt schließlich so stark, als es das Papier gerade vertragen kann, ohne zu verkohlen. Durch braune oder schwarze Färbung des Flecks, worauf der Essig verdunstet ist, giebt sich die Anwesenheit der freien Schwefelsäure zu erkennen, indem diese im concentrirten Zustande das Papier verkohlt. Oder noch empfindlicher ist folgende Probe: Etwa 50 C.-C. des Essigs kocht man in einem Kölbchen mit einigen Körnchen Stärkmehl, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, läßt erkalten und giebt einen Tropfen Jodlösung hinzu. Entsteht dadurch eine blaue Färbung, so ist keine Spur freier Schwefelsäure zugegen und man kann den Essig dann unbedenklich als unverfälscht passiren lassen. Giebt die Jodlösung aber keine Färbung, so ist freie Schwefelsäure zugegen, welche das Stärkmehl beim Kochen in Zucker verwandelt hat, welcher durch Jod nicht gefärbt wird In diesem Falle liegt ein absichtlicher Zusatz vor und man kann unbedenklich die Gesammtmenge der Schwefelsäure mit Chlorbarium bestimmen und den Fabrikanten zur Rechenschaft ziehen. 100 C.-C. des Essigs werden zum Sieden erhitzt, mit etwas Salzsäure vermischt und Chlorbarium zugegeben. Der abgeschiedene schwefelsaure Baryt wird auf einem kleinen Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Das Filter mit dem Niederschlage glüht man in einem Platintiegel, bis alle Kohle verbrannt ist, und wägt den schwefelsauren Baryt. 116,5 Th. schwefelsaurer Baryt entsprechen 49 Th. Schwefelsäure.

Weinsäure oder Weinstein. Aller Weinessig enthält Weinstein, weil das weinsaure Kali einen Bestandtheil des Traubensaftes ausmacht. In solchem ist daher eine Verfälschung mit Weinsäure kaum nachweisbar, da der Gehalt an Weinstein ziemlichen Schwankungen unterworfen ist. Nachweisbar ist die Weinsäure am leichtesten durch ihr Verhalten gegen Eisensalze. Sie bildet nämlich mit Eisenoxyd und Kali ein lösliches Doppelsalz, welches durch Alkalien nicht zersetzt wird. Man verdampft den Essig im Wasserbade bis zur Extractconsistenz, nimmt in wenig Wasser wieder auf, kocht unter Zusatz von Eisenchlorid und fügt so viel Aetzkali hinzu, bis die Lösung alkalisch reagirt. Der Ueberschuß an Eisen wird dadurch als Eisenoxyd gefällt. Man filtrirt und versetzt das alkalische Filtrat mit Schwefelwasserstoff, wodurch schwarzes Schwefeleisen gefällt wird, wenn durch die Gegenwart von Weinsäure das lösliche Eisenoxyd-Kalisalz gebildet war. Giebt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, so ist die Abwesenheit der Weinsäure bewiesen.

Salzsäure. Giebt salpetersaures Silber einen Niederschlag, so destillirt man 200 C.-C. des Essigs bis fast zur Trockne bei guter Abkühlung der Vorlage und prüft das Filtrat wieder mit salpetersaurem Silber. War freie Salzsäure im Essig, so wird Chlorsilber gefällt; war dagegen Chlornatrium zugegen, so ist dieses bei der Destillation zurückgeblieben. Im ersteren Falle setzt man genügend salpetersaures Silber zu, filtrirt das Chlorsilber ab, wäscht aus, trocknet, nimmt es möglichst vollständig vom Filter, verbrennt das Filter im Porzellantiegel für sich, befeuchtet die Asche mit etwas Salpetersäure, verdampft dann mit einem Tropfen Salzsäure zur Trockne und giebt den Rest des Chlorsilbers hinzu, welches man bis zum Schmelzen erhitzt und wägt. 143,6 Th. Chlorsilber entsprechen 36,5 Th. Salzsäure.

Salpetersäure. 200 C.-C. werden mit reinem kohlensaurem Natron neutralisirt und fast zur Trockne verdampft. Den Rückstand bringt man in ein Reagenzglas, giebt Kupferfeile zu und einige Tropfen Schwefelsäure. Entwickeln sich dabei rothe Dämpfe von salpetriger Säure, so ist der Essig salpetersäurehaltig und unbedingt zu verwerfen.

Gewürze. Pfeffer u. dgl. giebt sich zu erkennen, wenn man den Essig vorsichtig mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt. Der saure Geschmack der Essigsäure wird dadurch in einen süßlich salzigen verwandelt, während der des Gewürzes dann deutlich hervortritt.

Metalle. Zusätze von Metallsalzen kommen in der Absicht, um damit Verfälschungen vorzunehmen, wohl nie im Essig vor. Durch Aufbewahrung in metallenen Gefäßen oder bei der Bereitung kann aber leicht eine geringe Menge Metall gelöst werden und so den Essig verunreinigen. Diese Verunreinigungen sind um so mehr zu beachten, als die Metallsalze auf den Organismus als Gifte wirken. Es kommen besonders in Betracht: Kupfer, Blei, Zinn, Zink, Eisen. Die vier ersteren lassen sich durch Schwefelwasserstoff erkennen. Ein schwarzer Niederschlag deutet auf Blei oder Kupfer, ein gelber auf Zinn, ein weißer auf Zink. Man verdampft dann eine größere Quantität des Essigs zur Trockne, bringt den Rückstand in einen Porzellantiegel und glüht, bis alle organische Substanz zerstört ist. Den Rückstand übergießt man mit Salpetersäure. Löst er sich darin, so ist kein Zinn vorhanden, bleibt dagegen ein weißes, in Salpetersäure unlösliches Pulver zurück und hat Schwefelwasserstoff die Anwesenheit von Metall nachgewiesen, so ist Zinn vorhanden (selten). Meist wird der Rückstand sich in Salpetersäure lösen. Die Hälfte versetzt man mit Ammoniak. Entsteht dadurch anfangs ein blauer Niederschlag, der sich im Ueberschuß zu einer schön blau gefärbten Flüssigkeit löst, so ist **Kupfer** zugegen. Die andere Hälfte der Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure geprüft, wodurch bei Anwesenheit von **Blei** ein weißer Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd entsteht. War der durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag weiß, so ist die Gegenwart von Blei und Kupfer ausgeschlossen, es kann Zink zugegen sein. Lösung des Glührückstandes in Salpetersäure wird dann mit kohlensaurem Ammoniak einen weißen Niederschlag geben, der sich in Ammoniak löst.

Die Anwesenheit des **Eisens** ist nicht so nachtheilig wie die der anderen Metalle, in so fern die Eisensalze nicht giftig wirken. Aber ein eisenhaltiger Essig ist für manche Anwendungen ganz unbrauchbar, indem die Eisensalze ihm einestheils einen unangenehmen Geschmack ertheilen und andererseits mit der in den meisten Pflanzentheilen enthaltenen Gerbsäure schwarze Verbindungen bilden, wodurch also beim Kochen die Speisen verdorben werden würden. Man erkennt das Eisen am einfachsten an dem Niederschlage von Berlinerblau, welcher auf Zusatz von Blutlaugensalz entsteht. *Stohmann.*

Färberei.

Färberei. Der wichtige die Färberei und den Zeugdruck betreffende Artikel ist nachstehend in zwei Abschnitten von verschiedenen sachkundigen Autoren verfaßt. Der erste Abschnitt umfaßt die eigentlichen Farbstoffe, ihre Abstammung, Gewinnung, Fabrikation und die verschiedenen Rohstoffe, von denen in diesen Gewerben Anwendung gemacht wird. Der zweite Abschnitt behandelt die Ausführung der Färberei und Druckerei.

A. Farbstoffe und Rohstoffe des Färbers.

— I. Organische Farbstoffe. — a) Farbstoffe des Thierreichs. 1) Cochenille. Ist ein geschätztes Material zur Gewinnung scharlach- und carmoisinrother Farben und besteht aus den getrockneten weiblichen Nopal-Schildläusen (Coccus cacti *L.*). Diese zu den Halbdeckflüglern (Hemiptera) gehörenden Insecten leben auf verschiedenen Cactusarten, besonders auf Cactus coccinellifer, C. Opuntia, C. Tuna, C. Pereskia, welche im südlichen Mexico, in Guatemala und Honduras theils wild wachsen, theils der Schildläuse wegen angebaut werden. Die Zucht dieser Thiere, welche in Mexico schon vor der spanischen Invasion (1518) von den Eingeborenen betrieben wurde, nahm unter der Fremdherrschaft des Landes einen bedeutenden Aufschwung; denn die spanischen Einwanderer erkannten bald den Werth der Cochenille und führten sie nicht nur ihrem Heimathlande, sondern über Spanien auch dem übrigen Europa in solcher Menge zu, daß Mexico, selbst bei dem ausgedehntesten Betriebe der Cochenillezucht, bald nicht mehr den Bedarf an Cochenille zu decken vermochte. Die erwähnten Cactusarten wurden auf einigen westindischen Inseln, in Ostindien, am Cap, in Spanien, Algier, auf Teneriffa und Malta angepflanzt und hier die Cochenillezucht bald mit Erfolg betrieben. Noch jetzt wird von diesen Ländern Cochenille exportirt.

Die Thiere leben in der wärmeren Jahreszeit im Freien auf den Pflanzen. Die Männchen sind geflügelt, kleinen Mücken ähnlich, schwärmen in der Luft umher und sterben schon nach vierwöchentlichem Dasein, nachdem sie die ungeflügelten Weibchen befruchtet haben. Diese werden zwei Monate alt, sitzen fast unbeweglich an den Cactusblättern und übertreffen an Zahl die Männchen um das 150- bis 200fache. Bei ihrer kurzen Lebensdauer und raschen Vermehrung können ausgewachsene weibliche Insecten in jedem Sommer etwa drei bis vier Mal mit Pinseln oder Federfahnen von den Blättern abgefegt und getödtet werden; kurz vor der Regenzeit aber werden auch die noch nicht entwickelten Insecten mit gesammelt und gerade diese sorgfältig vor Kälte und Regen geschützt, um sie beim Beginn des Sommers wieder auf die Cactuspflanzen im Freien vertheilen zu können. Gleich nach dem Sammeln werden die Insecten getödtet, entweder durch Eintauchen in siedendes Wasser, auch durch Aussetzen von heißem Wasserdampf und nachheriges Trocknen in der Sonne, oder durch Austrocknen in einem geheizten Ofen, auch auf heißen Platten. In ersterem Falle verlieren die Thiere den weißen Staub, mit dem sie sowohl als die von ihnen bewohnten Blätter bedeckt sind, und erscheinen als schwarze Cochenille im Handel, in letzterem Falle behalten sie ihren den Charakter eines Excrements besitzenden Staub und werden als silbergraue Cochenille verkauft. Letztere wird ersterer vorgezogen, daher nicht selten erstere mit gepulvertem Talk, Gips, Bleiweiß, auch Stearin künstlich bestäubt als letztere in den Handel gebracht.

Nicht zu allen Zeiten ist Cochenille für ein Insect gehalten. Zwar bezeichnete sie Acosta 1530 als Thierchen; aber später hat man sie wieder für Pflanzensamen angesehen, bis Lister 1672 sie mit der Kermes-Schildlaus verwandt erkannte, Leeuwenhoek 1703 sie nach mikroskopischen Untersuchungen als eine Insectenart erklärte und Ellis 1757 Cactusblätter erhielt, auf denen die Thiere in allen Entwicklungsstufen existirten.

Cochenille erscheint in silbergrauen oder schwarzen, 1 bis 2 Linien langen, ovalen, oben etwas gewölbten und parallel quer gereiften, unten flachen oder ausgehöhlten, zusammengeschrumpften, geruchlosen, bitter und schwach zusammenziehend schmeckenden Körnern, die leicht zu einem dunkelrothen Pulver zerreiblich sind. Sie schwellen in Wasser auf, werden oval-rundlich, zeigen eine geringelte Gestalt mit drei Fußpaaren und färben das Wasser durch Abgabe ihres Farbstoffs schön roth. Dieser Farbstoff, der Carmin, ist im Thiere nicht gelöst, sondern besteht nach Clark aus kleinen, rothen um einen farblosen größeren Kern gruppirten Körnchen, die in farbloser Flüssigkeit suspendirt sind; am meisten sollen die Insecten von diesem Farbstoff enthalten, bevor noch ihre Eier vollständig entwickelt sind; John fand darin 50 Proc. Farbstoff, außerdem 10 Proc. wachsartiges Fett, ferner Leim, Schleim, Häute und die gewöhnlich im thierischen Organismus auftretenden unorganischen Salze.

Die Cochenille kommt zuweilen auch gestampft im Handel als Kuchencochenille vor. Aus Cordova in Südamerika wurde 1855 eine solche in Gestalt fester, glatter, $\frac{1}{4}$ Zoll dicker, tiefrother Kuchen nach England gebracht; diese lösten sich theilweise in Wasser mit Hinterlassung der in verschiedenen Stadien der Entwicklung befindlichen Insectenkörper nebst einigen Cactusdornen und enthielten $\frac{5}{6}$ des Farbstoffs der gewöhnlichen Cochenille.

Häufig vorkommende Verfälschungen der Cochenille mit Schwerspath, Bleiweiß, Talk, Bleikörnchen, auch schon von Farbstoff befreiten Insecten, sowie das Vorkommen mehrerer Cochenillevarietäten im Handel, machen, zumal bei ihrem hohen Preise, eine Bestimmung ihres Werthes als Farbmaterial nothwendig. Diese besteht meistens in einer vergleichenden Untersuchung der zu prüfenden Cochenille mit einer anerkannt guten

Handelswaare. Robiquet kocht eine gewisse Quantität der zu prüfenden Cochenille fünfmal nach einander mit je 10 Th. Wasser aus, mischt die vereinigten Abkochungen bis zu ihrer Entfärbung mit einer Chlorkalklösung und berechnet die färbende Kraft der geprüften Cochenille aus der Menge der verbrauchten Chlorkalklösung, deren Entfärbungsvermögen ihm für unter gleichen Verhältnissen dargestellte Abkochungen guter Cochenille bekannt ist. Anthon bestimmt die Menge einer Alaunlösung, mit der die wäßrige Abkochung der zu prüfenden Cochenille bis zur vollständigen Fällung ihres Farbstoffs vermischt werden muß, und vergleicht sie mit derjenigen, welche eine wäßrige Abkochung guter Cochenille zu gleicher Fällung bedarf. Beide Methoden stehen aber der von Penny befolgten nach; diese gründet sich auf die leichte Orydation des Cochenillefarbstoffs in alkalischer Lösung mittelst Ferridcyankaliums (rothes Blutlaugensalz). Darnach wird 1 Grm. der gepulverten Cochenille in 36 Grm. schwacher Kalilauge gelöst, die Lösung noch mit 24 Grm. Wasser vermischt und in diese Mischung so lange eine wäßrige Lösung von 0,5 Grm. Ferridcyankalium in 100 C.-C. getropft, bis sie ihre Purpurfarbe verloren hat und gelbbraun geworden ist. Aus der hierzu verbrauchten Menge von Ferridcyankaliumlösung berechnet sich der Werth der Cochenille, wenn man ihr Entfärbungsvermögen für einen unter gleichen Umständen bereiteten Auszug guter Cochenille kennt.

Für technische Zwecke oder für die Besteuerung kann es von Werth sein, Kuchencochenille und Cochenille-Extracte von Cochenillelacken (Verbindungen des Cochenille-Farbstoffs mit Metalloryden) zu unterscheiden. Pohl empfiehlt dazu, eine kleine Menge des fraglichen Stoffes mit 20 Th. Wasser zu schütteln, darauf zu filtriren. Ist das Filtrat farblos, so hat man Cochenillelack, ist es mehr oder weniger roth, so hat man Extract und Lack; wird dann ein Theil des Filtrats gekocht und filtrirt, so werden die Lacke unlöslich und ballen sich zusammen, während Extracte gelöst bleiben und das Filtrat allein noch färben.

Die wäßrige rothe Abkochung der Cochenille wird in der Färberei entweder direct verwendet, oder nachdem sie durch Vermischen mit Alkalien und kohlensauren Alkalien violettroth, mit Säuren gelbroth, mit Alaun hochroth, mit Zinnsalzen carmoisinroth gefärbt ist. Da Weinstein und Kleesalz aus einer Cochenilleabkochung den rothen Farbstoff fällen, alkalische Erden, Bleizucker, Kupfer- und Zinksalze, Quecksilberorydulsalze purpurfarbige, Quecksilberorydsalze scharlachrothe unlösliche Verbindungen des Farbstoffs mit den Metalloryden (Cochenillelacke) abscheiden, so wird Cochenilleabkochung öfter erst nach dem Mischen mit diesen Substanzen zum Färben verwendet, oder es werden die zu färbenden Stoffe vor oder nach ihrer Färbung mit Cochenilleabkochung auch mit solchen Metallverbindungen behandelt. — In der Wollen- und Seidenfärberei benutzt man vielfach zu Rosa- und Carmoisinfarben die Cochenille ammoniacale, welche dadurch bereitet wird, daß man gepulverte Cochenille mit 2 Th. wäßriger Ammoniaklösung übergossen eine Zeit lang stehen läßt, oder daß man eine Trommel von Weißblech zum vierten Theil mit Cochenillepulver füllt und durch den Zapfen der sich langsam drehenden Trommel so lange Ammoniakgas einleitet, bis die Cochenille einen zum Färben geeigneten wäßrigen Auszug zu geben vermag.

Häufig wird aber der Farbstoff der Cochenille selbst dargestellt und verwendet. Pelletier und Caventou stellten 1818 zuerst diesen von ihnen Carmin benannten Farbstoff folgendermaßen dar: Sie befreiten gepulverte Cochenille durch Kochen mit Aether von Fett, kochten sie darauf mit Weingeist von 0,82 spec. Gew. so lange aus, als dieser noch Farbstoff aufnahm, destillirten dann von den filtrirten weingeistigen Auszügen den größten Theil des Weingeistes ab und überließen die zurückbleibende Lösung der freiwilligen Verdunstung. Den dabei sich abscheidenden, mit Fett und thierischen Stoffen verunreinigten Carmin übergossen sie mit kaltem Weingeist, der nur Carmin löste, und fällten reinen Carmin aus der weingeistigen Lösung durch Vermischen derselben mit einem gleichen Volum Aether. Pelletier's und Caventou's Carmin war jedoch nicht rein. Erst 1847 gelang es Warren de la Rue, den von ihm Carminsäure benannten Cochenillefarbstoff in folgender Weise rein darzustellen: Gepulverte Cochenille wird mit 40 Th. Wasser etwa 20 Minuten gekocht, die durch Absetzen geklärte Lösung mit einer durch Essigsäure angesäuerten Bleizuckerlösung (6 Th. Bleizucker und 1 Th. Essigsäure) gefällt; das niederfallende carminsaure Blei wird mit Wasser abgewaschen, bis Quecksilberchloridlösung das abfließende Waschwasser nicht mehr wegen Gehalts an stickstoffhaltigen Materien trübt, und dann in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Nachdem die vom entstandenen Schwefelblei abfiltrirte rothe Flüssigkeit zum zweiten Male mit angesäuerter Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt ist, wird die nun vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung des Farbstoffs anfangs bei einer 38° nicht übersteigenden Temperatur, zuletzt im luftleeren Raume verdampft, der rothe Rückstand aber in siedendem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit einer Portion zurückgehaltenen carminsauren Bleies zur Entfernung von Phosphorsäure erwärmt, dann mit Aether gemischt, um eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanz zu fällen, filtrirt und endlich zur Trockne verdunstet.

Carminsäure bildet eine durchscheinende, purpurbraune Masse, die sich leicht zu einem schön rothen Pulver zerreiben läßt. Sie verändert sich beim Erhitzen auf 136° nicht; darüber hinaus erhitzt giebt sie ein saures Destillat und bei Rothglühhitze rothe Dämpfe. Ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, wird aber aus ihrer alkoholischen Lösung nicht durch Aether gefällt; löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure unzersetzt, wird von Chlor, Jod und Brom rasch zerstört, durch Salpetersäure in Oralsäure und Nitrococcussäure ($C_{16} H_5 (NO_4)_3 O_6 . 2HO$) verwandelt. Die wäßrige schwach sauer reagirende Carminsäurelösung wird von Alkalien purpurn gefärbt, von alkalischen Erden purpurn gefällt, sie giebt erst nach Zusatz von Ammoniak mit schwefelsaurer Thonerde einen carmoisinrothen Niederschlag, beim Mischen mit

essigsaurem Blei-, Kupfer-, Zink- und Silberoxyd aber purpurfarbige Niederschläge, von denen letzterer bald metallisches Silber ausscheidet. Zinnchlorür und Zinnchlorid färben die Lösung carmoisinroth, ohne sie zu fällen. Nach Schützenberger wird die Lösung der Carminsäure durch Wasserstoff im Entstehungsmomente entfärbt; sie nimmt aber die Farbe an der Luft wieder an.

Die Zusammensetzung der Carminsäure läßt sich durch die Formel $C_{28} H_{14} O_{16}$ ausdrücken. Sie soll nach Schützenberger ein Gemenge von mindestens zwei Säuren sein, von denen die eigentliche Carminsäure $C_{18} H_8 O_{10}$ in ätherhaltigem Weingeist unlöslich, die Oxycarminsäure $C_{18} H_8 O_{14}$ löslich sei. Wagner hielt früher die Carminsäure identisch mit der beim Behandeln der Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden Rufimorsäure; allein er selbst, wie auch Bolley haben später die Verschiedenheit beider Säuren erkannt. Dagegen erklärte Belhomme den Farbstoff der Blumenkrone von der scharlachrothen Monarde (Monarda didyma) für Carminsäure.

Carminsaure Salze bilden sich zum Theil beim Fällen wäßriger Carminsäurelösung mit essigsäurehaltigen Metallsalzlösungen, aber sie sind gewöhnlich nicht von den mit ihnen sich verbindenden Fällungsmitteln zu trennen. Die Zusammensetzung des carminsauren Kupfers entspricht nach Warren de la Rue der Formel $C_{28} H_{13} CuO_{16} . HO$.

Der Carmin des Handels ist meistens nicht reine Carminsäure. Er wird gewöhnlich dargestellt, indem man Cochenille mit Wasser oder einer alkalischen Salzlösung extrahirt, den Auszug mit einer schwachen Säure oder einem sauren Salze mischt und dabei häufig die Abscheidung des Farbstoffs durch Zusatz von Gelatine oder Eiweiß fördert. Einige bewährte Vorschriften zur Darstellung von käuflichem Carmin sind folgende:

1 Pfd. Cochenillepulver wird mit 10 Pfd. Wasser eine Viertelstunde, dann auf Zusatz von 30 Grm. Alaunpulver noch 3 Minuten lang gekocht, die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit bei Seite gesetzt, wobei sich 40 bis 50 Grm. Carmin abscheiden. Bleibt die Flüssigkeit noch einige Tage länger stehen, so scheidet sie noch Carmin ab, aber dieser steht nicht so schön aus wie der erste. — Oder: 1 Pfd. Cochenillepulver wird mit 30 Pfd. Wasser eine Viertelstunde, dann auf Zusatz von 30 Grm. Weinsteinpulver noch 10 Minuten, endlich nach dem Vermischen mit 15 Grm. Alaunpulver noch 2 Minuten lang gekocht, darauf die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit in flachen Glasschalen der Ruhe überlassen, der sich abscheidende Carmin abgespült und im Schatten getrocknet. — Nach Madame Cenette's berühmt gewordenem Verfahren werden 2 Pfd. Cochenillepulver mit 150 Pfd. Wasser 2 Stunden, dann auf Zusatz von 90 Grm. reinem Kalisalpeter noch 3 Minuten lang, endlich nach dem Vermischen mit 120 Grm. Kleesalz noch 10 Minuten lang gekocht; die nach vierstündiger Ruhe geklärte Flüssigkeit wird in flachen Glasschalen 3 Wochen lang stehen gelassen, der dabei abgeschiedene Carmin von der überstehenden, meistens mit Schimmel bedeckten Flüssigkeit getrennt und im Schatten getrocknet.

Der käufliche Carmin besitzt je nach seiner Reinheit die Eigenschaften der Carminsäure, nicht selten ist er mit Stärkemehl, Thonerde oder Zinnober verfälscht, auch noch mit Cochenilletheilchen gemengt. Er löst sich dann nicht vollständig in wäßrigem Ammoniak, die Beimischungen bleiben zurück.

2) Kermes, Alkermes, Kermesbeeren, Scharlachbeeren. Ist nicht, wie man früher annahm, vegetabilischen Ursprungs, sondern besteht aus den getrockneten, weiblichen, zu den Halbdeckflüglern (Hemiptera) gehörenden Kermes-Schildläusen (Coccus ilicis *Fabr.*), welche in Südfrankreich, Spanien und dem griechischen Archipelagus die Kermes- oder Scharlach-Eiche (Quercus coccifera *L.*) bewohnen. Auf Blättern und Zweigen dieser Eiche befestigen sich im März die befruchteten, hirsekorngroßen Insecten, und schon im April zur Größe einer Erbse angewachsen, werden sie gesammelt, mit Wein oder Essig besprengt und dann getrocknet in den Handel gebracht.

Dieser seit den ältesten Zeiten zum Färben verwendete Kermes, den schon Moses zu kennen scheint, Plinius Coccigranum nennt, der bei den Arabern Alkermes und im Mittelalter allgemein Vermiculus bezeichnet wurde, bildet runde, erbsengroße braunrothe, glänzende, aber leicht bestäubte Körnchen, die ein kleines, weißlich eingefaßtes Loch besitzen und inwendig ein krümliches, dunkelrothes Pulver, wahrscheinlich Eier, enthalten. Sie schmecken reizend bitter, sind geruchlos, zu einem carmoisinrothen Pulver zerreiblich, färben Wasser schön roth. Der darin enthaltene, nicht nur in Wasser, sondern auch in Weingeist lösliche Farbstoff soll nach Lassaigne mit dem Carmin der Cochenille identisch sein. Den wäßrigen Auszug des Kermes färben Säuren gelblichbraun, Alkalien violett oder carmoisinroth, Eisenvitriol schwarz, Alaun blutroth, Kupfervitriol und Weinstein olivengrün, Zinnsalz und Weinstein zimmtgelb.

Kermes, dessen färbende Kraft nur $^1/_{12}$ derjenigen der Cochenille beträgt, findet jetzt nur beschränkte Anwendung in der Färberei. Er läßt sich überhaupt nur in der Seiden- und Wollenfärberei verwenden, da Baumwolle seinen Farbstoff nicht aufnimmt, und dann stehen die damit erzeugten Farben an Schönheit den Cochenillefarben weit nach.

Dem Kermes reihen sich einige theils schon lange im Handel vorkommende, theils erst neuerdings zur Verwendung in der Färberei empfohlene Schildläuse an, die vielleicht denselben oder einen sehr ähnlichen Farbstoff wie Cochenille enthalten:

Coccus polonicus, bildet die sog. polnische oder deutsche Cochenille, lebt im Juni auf den Wurzeln des in Deutschland wild wachsenden einjährigen und ausdauernden Knauels (Scleranthus annuus und perennis).

Coccus fragariae, lebt auf den Wurzeln der sibirischen Erdbeere.

Coccus uvae ursi, wird in Rußland gesammelt, lebt auf der Bärentraube (Arctostaphylos uva

ursi), ist doppelt so groß als Coccus polonicus; sie soll mit Alaunbeize gute rothe Farben liefern.

Coccus fabae, ist von Guérin-Menneville 1851 im südlichen Frankreich auf der Saubohne (Vicia Faba *L.*), später auch auf mehreren Distelarten und einigen anderen wilden und cultivirten Pflanzen gefunden und 1856 mit Erfolg auf jungen Esparsettepflanzen gezogen worden. Aus den von diesen Insecten im Herbst gelegten Eiern kriechen im Winter die jungen Thierchen aus, die ohne Nahrung zu sich zu nehmen bis zu der Zeit leben können, wo sie sich auf die Pflanzen begeben. Die von Chevreul mit diesen Coccusinsecten angestellten Färbeversuche ergaben, daß sie nicht so stark wie Cochenille färbten und ein Orange-Roth (Capucinerbraun) gaben, wenn Cochenille unter gleichen Umständen scharlachroth färbte.

Ein Coccusinsect lebt nach A. Vée in Canada auf einer Tanne (Abies nigra), dessen Flügel eine große Menge eines dem Carmin ähnlichen, aber mehr scharlachroth nüancirten Farbstoffs enthält.

3) Purpur der Alten, Tyrischer Purpur. Diesen im Alterthume sehr geschätzten, jetzt aber nicht mehr zur Verwendung kommenden Farbstoff liefern mehrere Arten der Purpurschnecke (Purpura haemastoma, P. lapillus, Murex brandaris, M. trunculus, M. erinaceus). Nach Lacaze Duthier's Untersuchungen liegen auf der Oberfläche ihres Mantels zwischen der Kieme und dem Rectum nach vorn, und dem Bojanuskörper nach hinten zwei oder drei Lagen großer länglicher Zellen, die nach ihrer vollständigen Reife in die Mantelschicht einsinken, aufschwellen, platzen und ihren körnigen und löslichen Inhalt mit schon vorhandenen Schleimtheilen mischen; diese Mischung ist farblos; sie wird erst durch Einwirkung der Sonne unter Entwicklung eines scharfen Knoblauchgeruchs allmälig gelb, blau, roth, endlich violett gefärbt und bildet dann den Purpur.

Nach Bancrofft sollte die Purpurfarbe aus dem farblosen Saft im Sonnenlicht in Folge einer Abgabe von Sauerstoff entstehen; Bizio aber und andere Forscher hielten später ihre Bildung durch Sauerstoffaufnahme des ursprünglich farblosen Saftes bedingt.

Der echte Purpur der Alten ist demnach nicht roth, sondern violett. Seiner schönen violetten Farbe wegen war er schon zu Cornelius Nepos und Plinius Zeiten geschätzt. Eingetrocknet ist er nach Bizio in Wasser, Weingeist, Aether, Alkalien, den meisten Säuren unlöslich; Salpetersäure soll ihn je nach Concentration scharlach oder gelb färben, Chlor aber entfärben. Schon aus seiner Entstehungsart kann man schließen, daß er im Sonnenlichte nicht verbleicht, daß die damit gefärbten Stoffe ihre Farbe unverändert beibehalten.

4) Murexid, Purpurcarmin. Diese noch vor wenigen Jahren sehr viel zum Purpurfärben verwendete Substanz wird jetzt kaum mehr in der Färberei gebraucht, weil sie schwer auf der Gespinnstfaser zu fixiren ist, ferner weil die damit gefärbten Zeuge bald grau werden und sie außerdem jetzt mit dem billigeren und schöneren Anilinroth nicht concurriren kann. Sacc hat Wollengewebe, Depoully Seide, Lauth und Schlumberger haben Baumwolle zuerst mit Murexid gefärbt.

Das Murexid ist ein Zersetzungsproduct der im Harn, in Schlangen- und Vogel-Excrementen als Ammoniak- und Natronsalz auftretenden Harnsäure. Es ist das Ammoniaksalz der Purpursäure ($C_{16}\ H_5\ N_5\ O_{12}$), einer bisher nicht isolirten zweibasischen Säure, in der also 2 At. Wasserstoff durch Metalle ersetzbar sind; sind beide ersetzt, so ist ein neutrales, ist nur eins ersetzt, so ist ein saures Salz gebildet; und ein solches saures Salz ist nach Beilstein das Murexid, es ist Purpursäure, in der 1 At. H durch 1 At. Ammonium ersetzt ist, mithin saures purpursaures Ammoniak $= C_{16}\ H_4\ (NH_4)\ N_5\ O_{12}$.

Die Entstehung dieses 1776 von Scheele beobachteten, von Prout und später von Fritzsche für neutrales purpursaures Ammoniak, von Liebig und Wöhler für ein Amid (Ammoniak, in dem 1, 2 oder 3 At. H durch eben so viele sauerstoffhaltige Radicale ersetzt sind) gehaltenen, und von ihnen in Hinblick auf seine, dem Purpur der Schnecken (Murex) gleichende Farbe Murexid genannten Stoffes, lehren folgende Zersetzungen der Harnsäure:

Wirkt concentrirte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Harnsäure ein, so löst sie sich und zersetzt sich unter Sauerstoff- und Wasser-Aufnahme in Harnstoff und Alloxan:

$$\underbrace{C_{10}H_4N_4O_6}_{\text{Harnsäure.}} + \underbrace{2\,(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{O_2}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}} + \underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan.}}$$

Nach 24 Stunden wird das Alloxan größtentheils aus der Lösung in weißen, rhombischen Säulen ausgeschieden sein. Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung erzeugt auf der Haut rothe Flecke und ertheilt ihr einen widerlichen Geruch. Das Alloxan zersetzt sich: beim Kochen seiner Lösung unter Kohlensäureentwicklung in das sauerstoffärmere Alloxantin ($C_{16}\ H_4\ N_4\ O_{14}$) und in Parabansäure ($C_6\ H_2\ N_2\ O_6$); beim Erwärmen seiner Lösung mit verdünnten Säuren in Kohlensäure, Harnstoff, Oxalsäure und Alloxantin; beim Erwärmen seiner Lösung mit Alkalien unter Wasseraufnahme in Alloxansäure ($C_8\ H_4\ N_2\ O_{10}$). Beim Einwirken reducirender Substanzen, z. B. von Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür auf seine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich aber nur in Alloxantin:

$$\underbrace{2(C_8H_2N_2O_8)}_{\text{Alloxan.}} + \underbrace{2\,(HS)}_{\text{Schwefelwasserstoff.}} = \underbrace{S_2}_{\text{Schwefel.}} + \underbrace{2\,(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin.}}$$

Das Alloxantin, welches sich auch neben Alloxan direct aus Harnsäure bildet, wenn auf diese, statt concentrirter, verdünnte erwärmte Salpetersäure einwirkt, erscheint in kleinen farblosen Prismen, die 6 At. Krystallwasser enthalten und schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind. Dieses Alloxantin verwandelt sich leicht in Murexid:

1) Wirkt auf bis 100° erwärmtes, getrocknetes und gepulvertes Alloxantin längere Zeit trocknes Ammoniakgas ein, so wird es braunroth und verwandelt sich unter Wasserabgabe vollständig in Murexid:

$$\underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin.}} + \underbrace{2(NH_3)}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{C_{16}H_4(NH_4)N_5O_{12}}_{\text{Murexid.}}$$

2) Wird ferner Alloxantinlösung mit luftfreier Lösung von Chlorammonium gekocht, so entstehen Salzsäure, Alloxan und Dialuramid, das Amid einer Säure, welche Dialursäure ($C_8H_4N_2O_8$) genannt ist:

$$\underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin.}} + \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Chlorammonium.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure.}} + \underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan.}} + \underbrace{C_8H_5N_3O_6}_{\text{Dialuramid.}}$$

Dieses Dialuramid, auch Uramil und Murexan genannt, krystallisirt in weißen Nadeln, löst sich wenig in heißem, nicht in kaltem Wasser, leicht in Ammoniaklösung und wird dann an der Luft roth. Werden 4 Th. desselben mit kochendem Wasser übergossen und dem Gemenge in kleinen Portionen 3 Th. Quecksilberoxyd hinzugefügt, so färbt sich die Lösung unter Abscheidung von Quecksilber purpurn und scheidet beim Erkalten krystallinisches Murexid ab:

$$\underbrace{2(C_8H_5N_3O_6)}_{\text{Dialuramid.}} + \underbrace{2(HgO)}_{\text{Quecksilberoxyd.}} = \underbrace{Hg_2}_{\text{Quecksilber.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}}$$
$$+ \underbrace{C_{16}H_4(NH_4)N_5O_{12}}_{\text{Murexid.}}$$

3) Wird endlich eine Lösung von Alloxantin und Alloxan, wie sie durch Einwirkung mäßig verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure gewonnen werden kann, bei 70° mit kohlensaurem Ammoniak, oder mit Ammoniaklösung vermischt, so scheidet die Mischung beim Erkalten Murexid ab und saures alloxansaures Ammoniak bleibt in Lösung:

$$\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan.}} + \underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin.}} + \underbrace{3NH_3}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{C_{16}H_4(NH_4)N_5O_{12}}_{\text{Murexid.}}$$
$$+ \underbrace{C_8H_3(NH_4)N_2O_{10}}_{\text{Saures alloxansaures Ammoniak.}}$$

Es muß demnach der Murexidbereitung entweder die Darstellung des Alloxantins, oder die Darstellung einer Lösung von Alloxantin und Alloxan vorhergehen; erst das Alloxantin giebt mit Ammoniak, oder eine Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen Murexid, nicht die Alloxanlösung allein. Selbst für die fabrikmäßige Gewinnung des Murexids ist zu empfehlen, es nicht direct aus harnsäurehaltigen Stoffen, sondern aus möglichst reiner Harnsäure zu bereiten.

Murexid aus Guano. Gewöhnlich wird Murexid aus gutem peruanischen Guano dargestellt, der 5 bis 15 Proc. Harnsäure als Ammoniaksalz enthält. Nach Broomann und Braun wird er zuerst in einem Bleikessel eine Stunde lang mit gleichviel Salzsäure von 1,09 spec. Gew. gekocht, um einerseits kohlensaures und oxalsaures Ammoniak, phosphorsauren und kohlensauren Kalk, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia u. s. w. zu lösen, andererseits um das harnsaure Ammoniak unter Abscheidung der fast unlöslichen Harnsäure zu zersetzen. Der von der geklärten Lösung getrennte, mehrere Male mit Wasser gewaschene Rückstand macht im trocknen Zustande etwa 30 Proc. des angewendeten Guanos aus; er besteht aus mit Sand, Gips, Thon und organischen Ueberresten gemengter Harnsäure, läßt sich aber nach Broomann wie reine Harnsäure zur Murexidgewinnung in folgender Weise verwenden:

Er wird in kleinen Portionen abwechselnd mit Salpetersäure von 1,41 spec. Gew. in irdene Gefäße gebracht, die nach einigen Tagen in einen dicken Brei verwandelte Mischung mit Wasser abgewaschen, die abfiltrirte gelbliche oder röthliche Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und diese in einem emaillirten eisernen Gefäße unter Umrühren und ohne zum Sieden zu erhitzen, eingedampft. Dabei gießt man von der Lösung stets nur wenig in das Gefäß und fügt eine neue Quantität erst nach, wenn die erste teigig geworden ist. Die so eingedampfte Flüssigkeit bildet einen bräunlichrothen oder violetten, bisweilen grün erscheinenden Teig, den Broomann Purpurcarmin (carmin de pourpre) nennt. Die ursprüngliche Lösung enthielt Alloxan, Alloxantin, Salpetersäure und auch salpetersaures Ammoniak, da der bei Bildung des Alloxans aus Harnsäure gleichzeitig entstandene Harnstoff durch Einwirkung der ebenfalls auftretenden Untersalpetersäure in Stickstoff, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt war, und letzteres mit der in Lösung befindlichen Salpetersäure salpetersaures Ammoniak bilden mußte. Dieses Salz läßt nach Gmelin beim Verdunsten mit einer wäßrigen Alloxantinlösung einen rothbraunen Rückstand, wonach die Entstehung des jedenfalls nicht aus reinem Murexid bestehenden Purpurcarmins zu erklären ist.

Ohne Zweifel ist das Verdampfen der Lösung bis zur Teigconsistenz eine mühsame und zeitraubende Arbeit, und nicht nur in Bezug auf leichtere Darstellung, sondern auch auf Qualität des Productes ist folgendes von Braun empfohlene Verfahren vorzuziehen: 5 Pfd. des mit Salzsäure gereinigten, noch feuchten Guanos werden in einer irdenen Schale mit 1 1/4 Pfd. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. bis auf 50° erwärmt, die Mischung vom Feuer entfernt und nach und nach unter beständigem Umrühren mit 6 Unzen Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. versetzt, wobei die Temperatur innerhalb 44 bis 62° bleiben muß. Die so gewonnene Alloxanlösung wird mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, filtrirt, der Rückstand noch zweimal mit Wasser gewaschen und die vereinigten Lösungen so lange mit einer concentrirten Zinnchlorürlösung vermischt, als dadurch noch Alloxantin ausgefällt wird. Dieses erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschene, getrocknete, höchst fein zerriebene Alloxantin wird locker und in nicht zu hohen Schichten auf den Leinwandboden eines weißblechenen, oben offenen Cylinders ausgebreitet und dieser auf einen anderen Cylinder gestellt, aus dem sich Ammoniakgas entwickelt. Dabei wird das Alloxantin vollständig in Murexid umgewandelt, zumal wenn dieses zuletzt noch gepulvert und wieder mit Ammoniakgas behandelt wird.

Murexid aus Harnsäure. Die Harnsäure läßt sich aus Taubenexcrementen oder Guano gewinnen.

Hängt man nach Arppe zwei leinene Beutel mit

je $3\frac{1}{2}$ Pfd. trocknen Taubenexcrementen gefüllt in eine Lösung von 20 Loth Borax in 70 Pfd. Wasser, kocht diese eine Stunde lang, löst dann in der kochenden Flüssigkeit nach Entfernung der Beutel $\frac{1}{2}$ Pfd. Salmiak und läßt erkalten, so hat sich in der Lösung nach 12 Stunden harnsaures Ammoniak ausgeschieden. Wird dieses wieder mit verdünnter Boraxlösung gekocht, die von ungelösten schleimigen Massen abfiltrirte Flüssigkeit noch warm in eine warme Mischung von 1 Loth Schwefelsäure und 2 Loth Wasser gegossen, so scheidet sich beim Erkalten Harnsäure aus. Sie wird durch wiederholtes Lösen in Kalilauge, Eintrocknen der Lösung und Zersetzen des Rückstandes mit Schwefelsäure gereinigt. Ihre Menge beträgt $\frac{1}{3}$ Proc. der angewandten Taubenexcremente.

Braun gewinnt eine ziemlich reine Harnsäure, wenn er die aus 200 Pfd. Guano wie oben gewonnene unreine Harnsäure mit einer Lösung von 8 Pfd. Natronhydrat in 6 Eimer Wasser unter Umrühren eine Stunde lang in einem kupfernen Kessel kocht, dann erst aus der Lösung von harnsaurem Natron durch $\frac{1}{4}$-stündiges Kochen mit 2 bis 3 Pfd. Kalk Extractivstoffe fällt und endlich die sich bald durch Absetzen klärende Lösung noch warm mit der nöthigen Menge Salzsäure mischt: Harnsäure scheidet sich aus; sie wird nach dem Abwaschen mit Wasser in warmer Luft getrocknet, ist dann zwar noch gelb, weil sie 3 bis 5 Proc. Extractivstoffe enthält, aber doch zur Darstellung von Oxydationsproducten brauchbar, da jene bei der Einwirkung von Salpetersäure ganz zerstört werden.

Aus dieser so aus Guano gewonnenen Harnsäure bereitet Braun in folgender Weise Murexid: Er bringt in eine irdene, von außen mit Wasser abzukühlende Schale erst $2\frac{1}{8}$ Pfd. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und dazu nach und nach $1\frac{3}{4}$ Pfd. Harnsäure in Portionen von etwa 2 Loth. Um Erwärmung der Mischung zu vermeiden, vertheilt er wenigstens anfangs die Harnsäure stets nur auf der Oberfläche der Salpetersäure, rührt das Gemenge erst dann um, wenn die Harnsäure größtentheils gelöst ist, und trägt eine neue Quantität derselben wie früher in die Salpetersäure ein, bis die Temperatur des Gemenges auf mindestens 32° gesunken ist. Die Mischung von zwei solchen Portionen wird in einem emaillirten eisernen Topf auf dem Sandbade erwärmt, wobei die in der Lösung befindliche verdünnte Salpetersäure aus noch unzersetzter Harnsäure unter Aufschäumen Alloxantin bildet, auch das gelöste Alloxan zum Theil in Alloxantin verwandelt wird; dann wird der auf 110° erhitzten Lösung unter fleißigem Umrühren so rasch wie möglich $\frac{1}{2}$ Pfd. wäßrige Ammoniaklösung von 0,909 spec. Gew. zugesetzt und das Gemenge nur noch 2 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten bildet es einen dunkel rothbraunen zähen Teig (Murexide en pâte), dem Wasser und ammoniakhaltiges Wasser salpetersaures Ammoniak und Extractivstoffe entziehen, so daß er nach dem Trocknen eine zerreibliche Masse (Murexide en poudre) bildet.

William Clark ließ sich 1857 für England ein Verfahren zur Darstellung von Murexid patentiren, nachdem er Harnsäure erst nach Liebig's Angaben in Alloxantin und dieses mit Ammoniak in Murexid verwandelte. 1 Th. Harnsäure wird mit 32 Th. Wasser zum Sieden erhitzt, allmälig verdünnte Salpetersäure bis zur Lösung der Harnsäure hinzugefügt und die Lösung auf $\frac{2}{3}$ Volum verdampft. Das nach einigen Tagen auskrystallisirte, durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigende Alloxantin wird zur Ueberführung in Murexid entweder getrocknet und gepulvert mit trocknem Ammoniakgas behandelt, oder nicht ganz trocken mit weingeistiger Ammoniaklösung übergossen, oder gleichzeitig den Dämpfen von Ammoniak und Weingeist ausgesetzt. Die gänzliche Ausschließung des Wassers während der Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin braucht bei Gegenwart von Weingeistdampf nicht beachtet zu werden, weil das Murexid in Weingeist unlöslich ist, daher durch zu lange dauernde Einwirkung des Ammoniaks nicht zerstört werden kann. Das so nach der einen oder anderen Methode dargestellte Murexid wird in Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung entweder krystallisiren gelassen, oder durch kohlensaures Ammoniak gefällt. — Noch in demselben Jahre aber wurde W. Clark ein Verfahren zur Gewinnung von Murexid aus einer Alloxan- und Alloxantinlösung mit Ammoniak patentirt. Danach wird mit gleichviel Wasser verdünnte Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bei 60° mit Harnsäure gesättigt. 100 Liter der so erhaltenen Alloxan- und Alloxantinlösung von 1,26 spec. Gew. werden bei gewöhnlicher Temperatur und unter Vermeidung einer Erwärmung nach und nach mit 23 bis 30 Liter Ammoniaklösung von 0,945 spec. Gew. vermischt, die Mischung schließlich auf 75° erhitzt und das nach ihrem Erkalten krystallinisch ausgeschiedene Murexid gesammelt und getrocknet. Die davon ablaufende Mutterlauge giebt bei nochmaligem Mischen mit wenig verdünnter Ammoniaklösung bei derselben Temperatur noch etwas Murexid.

Je nach seiner Darstellung ist das Murexid des Handels ein Teig, eine bröckliche und zerreibliche Masse, oder ein Pulver von rothbrauner, grünlich schillernder Farbe. Im reinen Zustande erscheint es in kleinen, vierseitigen Säulen oder Tafeln, die im durchfallenden Licht roth, im auffallenden goldgrün gefärbt sind und ein rothes Pulver geben. Es wird durch Säuren in Alloxan, Dialuramid und Ammoniak zersetzt; ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich; seine purpurfarbige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel entfärbt, während Dialuramid und Alloxantin gelöst bleiben, und beim Vermischen mit Metallsalzlösungen scheidet sie purpursaure Metalle ab: sie giebt z. B. mit Lösungen von Quecksilberoxydulsalzen violetten, von Quecksilberchlorid blaßrothen, von Zinnsalzen gelben, von Wismuthsalzen orangefarbenen, von Bleisalzen rothen, von Silbersalzen bei Gegenwart von Ammoniak dunkelvioletten Niederschlag.

Auf diesem Verhalten des Murexids gegen Metallsalzlösungen beruht seine Verwendung in der Färberei. Murexidlösung färbt die Gespinnstfasern nicht direct. Man taucht mit Zinnsalz vorbereitete Wollengewebe in Alloxantinlösung und färbt sie nach dem Trocknen mit Ammoniak intensiv carminroth; oder man legt Seide in mit Quecksilberchlorid gemischte Murexidlösung, oder

beizt Baumwolle erst mit salpetersaurem Blei, läßt sie durch eine alkalische Lösung passiren und bringt sie erst dann in Murexidlösung. Nach Petersen wird Wolle nur amaranthfarben gefärbt, wenn man sie in mit Weinsäure oder einer anderen Säure angesäuertem Wasser eine Stunde lang kocht und dann ungespült in 30 bis 40° warmer Murexidlösung ½ Stunde liegen läßt. Sie erhält aber verschieden nüancirte, dauerhafte Farben, wenn sie vor- oder nachher noch durch Metallsalzlösungen gezogen wird.

b) Farbstoffe des Pflanzenreichs. 1) Farbewurzeln. — Alkannawurzel. Die Wurzel der zu den Boragineen gehörenden, in Griechenland, Kleinasien und Italien wild wachsenden Färber-Alkanna, Alkanna tinctoria *Tausch.* Sie ist walzenförmig, nach unten zugespitzt, nach oben in mehrere dünne, mit weißen, steifen Haaren versehene Wurzelköpfe getheilt; ihre dunkelviolette, runzliche, aus Schuppen bestehende, sehr zerbrechliche Rinde schließt einen schmutzig weißen Kern ein; ist geruchlos, schmeckt fade, schleimig, kaum adstringirend.

Der in der Wurzelrinde enthaltene Farbstoff wurde zuerst 1818 von Pelletier, freilich in unreinem Zustande, abgeschieden und Anchusin (die Stammpflanze der Alkannawurzel hieß früher Anchusa tinctoria) oder ihrer angeblich sauren Eigenschaften wegen Anchusasäure genannt. Bolley und Wydler stellten ihn 1847 erst rein dar, konnten ihn nicht als eine Säure anerkennen und nannten ihn Alkannaroth. Sie erhielten ihn als spröde, harzähnliche, dunkelrothe Masse, als sie zerschnittene, bereits mit Wasser erschöpfte und wieder getrocknete Alkannawurzeln mit Weingeist extrahirten, vom weingeistigen, mit etwas Salzsäure vermischten Auszug den Weingeist abdestillirten, den Rückstand mit Aether übergossen, die Aetherlösung mit Wasser schüttelten und sie von diesem getrennt verdunsten ließen.

Den zur Extraction des Alkannaroths nöthigen Weingeist ersetzt Lepage durch Schwefelkohlenstoff; er destillirt vom Auszuge den Schwefelkohlenstoff ab, übergießt den bis 100° erwärmten Rückstand mit 2 Proc. Natronhydrat enthaltendem Wasser und fällt aus der filtrirten indigoblauen Lösung mit in geringem Ueberschuß bleibender Salzsäure rothbraunes Alkannaroth, das nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Alkannaroth ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich; seine weingeistige Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt, durch Säuren in rothen Flocken, durch weingeistige Lösungen von Zinnchlorid violett, von Bleizucker nicht, von basisch-essigsaurem Blei graublau gefällt. Seine Zusammensetzung drücken Bolley und Wydler durch die unwahrscheinliche Formel $C_{35}H_{20}O_8$ aus.

Die weingeistige Lösung des Alkannaroths ändert ihre Farbe beim Kochen nicht, wohl aber der weingeistige Auszug der Alkannawurzeln, wenn er ohne Zusatz von Salzsäure unter Kochen eingedampft wird; es bleibt ein schwarzgrüner Rückstand, der sich theilweise in Wasser mit brauner Farbe löst; dem Ungelösten aber entzieht Aether einen grünen Stoff, Alkannagrün, der nach Bolley und Wydler aus dem Alkannaroth durch Aufnahme von 2 At. Wasser und Abgabe von 1 At. Kohlensäure entstehen soll.

Alkannawurzeln wurden im Alterthum zum Färben von Violett und Lilla, oder zum Grundiren für Purpur, und vor einigen Jahren wieder in der Färberei benutzt. Sie finden auch noch Verwendung zum Färben von Fetten und Oelen in Parfümerie- und Seifenfabriken.

Berberitzenwurzel. Die ästige, weit ausgebreitete Wurzel des Sauerdorns, Berberis vulgaris *L.*, eines fast in ganz Europa und in Indien wildwachsenden, zur Familie der Berberideen gehörenden Strauches. Ihre graubraune Oberhaut umschließt eine ¼ bis ½ Linie dicke, faserige, gelbe, eigenthümlich riechende, bitter schmeckende Rinde, diese ein dichtes, zähes, hellgelbes, wenig bitter schmeckendes Holz und einen weißen, schwammigen, fast geschmacklosen Kern.

Ein eigenthümlicher Farbstoff, das Berberin, wurde in Rinde und Holz dieser Wurzel zuerst 1835 von Buchner und Hinterberger entdeckt und von Ersterem abgeschieden. Nach neueren Untersuchungen von Perrins ist aber das Berberin schon 1826 von Chevallier und Pelletan in der Rinde eines in Nordamerika wachsenden, zu den Rutaceen gehörenden Strauches, Zanthoxylum clava Herculis, aufgefunden und Zanthopikrit genannt. Außer in mehreren zu den Berberiden gehörenden Pflanzen wurde das durch seine schöne gelbe Farbe ausgezeichnete Berberin noch aufgefunden: von Bödeker in den gelben Verdickungsschichten der Zellenmembranen der Columbowurzel, der Wurzel des in Ostafrika und Ostindien wachsenden, zu den Menispermeen gehörenden Cocculus palmatus *Dec.*; von Stenhouse in der gelben, außen aschgrauen, von Abeocouta in Westafrika kommenden Rinde der zu den Anonaceen gehörenden Caeloeline polycarpa *Dec.*; von Perrins im Holz von Coscinium fenestratum (Columboholz), einer Menispermee von Ceylon, in zwei nordamerikanischen Ranunculaceen, Xanthorriza apiifolia und Hydrastis canadensis (4 Proc.), in einem gelben Farbholz von Ober-Assam, welches wahrscheinlich von einer Menispermee stammt und von den Eingeborenen Woodunpar genannt wird, in einer Wurzel vom Rio grande, der St. Johanniswurzel (Raiz de Sao Joao), in der Rinde des Pachnelo-Baumes von Bogota (7 Proc.) und endlich in der Wurzel von Coptis Teeta oder Mahmira, einer zu den Ranunculaceen gehörenden Pflanze Hindostans und Chinas (8½ Proc.).

Berberin wird in folgender Weise gewonnen: Man erschöpft den wäßrigen und eingedampften Auszug der zerkleinerten Wurzeln, Rinden u. s. w. mit kochendem Weingeist, destillirt vom weingeistigen Auszug den Weingeist ab und reinigt das nach einigen Tagen aus dem gebliebenen syrupartigen Rückstand auskrystallisirende unreine Berberin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist.

Das Berberin bildet feine, gelbe, geruchlose, bitter schmeckende Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, bei 120° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen gelbe, eigenthümlich riechende Dämpfe entwickeln und verkohlen, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und Weingeist löslich, in Aether unlöslich sind.

Von Buchner irrthümlich als eine Säure angesehen, wurde das Berberin zuerst von Kemp und gleich darauf von Fleitmann als ein basischer Körper, als eine mit Säuren Salze bildende Base erkannt; Fleitmann und Bödeker glaubten seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{42}H_{19}NO_{10}$ ausdrücken zu können, aber neuere Untersuchungen von Hlasiwetz und v. Gilm und gleichzeitig von Perrins über das Berberin selbst und seine Salze haben gelehrt, daß seine Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{17}NO_8$ entspricht. Krystallisirt enthält es 10 At. Krystallwasser.

Beim Destilliren mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat liefert Berberin eine eigenthümliche ölige Base, Chinolin. Nach mehrtägigem Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200° scheidet nach Hlasiwetz die allmälig dunkelbraun werdende Lösung beim freiwilligen Verdunsten eine im auffallenden Licht roth, im durchfallenden grün erscheinende Masse ab, deren purpurfarbene Lösung in Säuren durch Alkalien grün wird. Kalilauge und Ammoniak fällen Berberin aus siedender Lösung; Chlor färbt die Lösung braun, dann hell orange und scheidet schließlich gelbliche, amorphe Klumpen aus.

Wirkt auf die Lösung des Berberins in verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff im Momente seiner Entstehung, so verwandelt sich das Berberin unter Aufnahme von 4 At. Wasserstoff in eine neue krystallisirbare Base, welche Hlasiwetz und v. Gilm Hydroberberin ($C_{40}H_{21}NO_8$) nannten, und läßt man auf eine Lösung von Hydroberberin in einem Gemenge von gleichen Volumen Salzsäure und Weingeist etwas mit Weingeist verdünnte Salpetersäure tröpfeln, so enthält die Lösung wieder salzsaures Berberin ($C_{40}H_{17}NO_8 . HCl$).

Die meistens in kaltem Wasser schwer löslichen Berberinsalze entstehen als Niederschläge, wenn heiße wäßrige Berberinlösung direct mit der entsprechenden Säure gemischt wird und die Mischung erkaltet, z. B. salpetersaures Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 . NHO_6$; oder wenn die Lösung von salpetersaurem Berberin direct, oder nach Zusatz von Essigsäure mit einer Lösung des Kalisalzes der entsprechenden Säure vermischt wird, z. B. jodwasserstoffsaures Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 . HJd$. — Diese Berberinsalze bilden mit anderen Salzen meistens in Wasser unlösliche Doppelsalze, die als Niederschläge entstehen, wenn die heiße wäßrige oder weingeistige Lösung eines Berberinsalzes mit der entsprechenden Metallsalzlösung vermischt wird, z. B. das Platindoppelsalz $C_{40}H_{17}NO_8 . HCl . PtCl_2$.

Man erkennt das Berberin nach Perrins daran, daß sich in der heißen weingeistigen Lösung seiner Salze beim Mischen mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkaliumlösung, jedoch unter Vermeidung eines Jodüberschusses, glänzende, grüne Flittern abscheiden, deren Menge in dem Maße, als die Mischung abkühlt, zunimmt und deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $C_{40}H_{17}NO_8Jd_2 . HJd$ entspricht.

Berberin findet direct Verwendung in der Färberei zum Gelbfärben. Alle Berberinsalze sind gelbbraun gefärbt; auch werden sie zum Färben verwandt, entweder direct, oder in der Weise, daß die Zeuge vor oder nach der Behandlung mit Berberinlösung durch die entsprechenden Metallsalzlösungen gezogen werden.

Curcumawurzel (Curcumei, Gelbwurzel). Die Aeste der handförmig gegliederten, zerbrochenen Wurzelknollen von Curcuma longa *L.* Die zu den Scitamineen gehörende Pflanze wächst in Ostindien, China und Madagascar wild, ist mit Erfolg auf Tabago angebaut. Die Curcumawurzeln bilden längliche, gebogene, knollige, geringelte, fingerdicke, harte Stücke; sie sind äußerlich bräunlichgelb, innen dunkelgelb, auf dem Bruch glänzend, riechen gewürzhaft, schmecken bitter, kommen oft als Pulver im Handel vor. Sie enthalten neben etwas flüchtigem Oel und einem braunen Harz auch einen gelben Farbstoff, das von Vogel dargestellte Curcumin.

Die mehrere Male mit kochendem Wasser erschöpften und wieder getrockneten Wurzeln werden gepulvert und mit kochendem Weingeist ausgezogen; wird vom Auszug der Weingeist abdestillirt, der trockne Rückstand mit Aether übergossen und die filtrirte Aetherlösung verdunstet, so bleibt unreines Curcumin zurück. Dieses wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, die ausgeschiedene, abfiltrirte, mit Wasser gewaschene, rothe Bleiverbindung des Curcumins in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem entstandenen Niederschlage von Schwefelblei und Curcumin nach dem Trocknen letzteres mit Aether ausgezogen. Die Aetherlösung läßt beim Verdunsten das Curcumin als zimmtfarbene, durchscheinende, blättrige Masse zurück, die ein gelbes Pulver giebt, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen löst, bei 40° schmilzt und im Sonnenlicht allmälig bleicht. Concentrirte Säuren lösen es mit rother, Alkalien mit rothbrauner Farbe; aus der Lösung in Säuren wird es in gelben Flocken wieder abgeschieden.

Ebenso beschränkte Anwendung, wie der weingeistige Auszug der Curcumawurzel für sich direct, oder nachdem er mit Mineralsäuren carmoisinroth, mit salpetersaurem Blei oder Zinnsalz gelb, mit Eisensalzen braun gefärbt ist, in der Färberei findet, eben so wenig wird zu gleichem Zweck Curcuminlösung verwendet. Der Grund liegt darin, daß die damit erzielten Farben jetzt billiger durch andere Farbstoffe erzeugt werden können, daß sie wenig haltbar sind, und nicht gut auf der Gespinnstfaser befestigt werden können, da der Farbstoff mit Metallsalzen keine Verbindungen eingeht.

Verwendung findet der weingeistige Auszug von Curcumawurzeln zur Darstellung von Curcumapapier: Mit derselben bestrichenes kalkfreies Papier dient nach dem Trocknen an einem dunklen Orte als Reagenspapier zur Erkennung von Alkalien, Borsäure u. s. w.; es färbt sich mit Alkalien sogleich braun und nach dem Trocknen etwas violett, mit Borsäure, Molybdänsäure und verdünnter Schwefelsäure nach dem Trocknen braun, mit Borax erst nach Zusatz einer Säure braun.

Krapp, Grapp, Färberröthe. Ist der gröblich zerkleinerte Wurzelstock der zu den Rubiaceen gehörenden Färberröthe, Rubia tinctorum *L.*, und einiger Varietäten derselben, Rubia peregrina und Rubia iberica *Fischer*. Die ausdauernde 2 bis 4

Fuß hohe Pflanze wächst in Kleinasien, Griechenland, am Kaukasus und im südlichen Europa wild; sie wird viel angebauet und deshalb auch zuweilen verwildert angetroffen im Elsaß, Schlesien, Ungarn, dem Banate, Holland, Thüringen u. a. O. Sie treibt einen rothgelben, langen, mit Wurzelfasern besetzten, runden, schreibfeder- bis fingerdicken Wurzelstock, der nach dem Trocknen runzlich erscheint, leicht zerbricht; seine röthlichgraue, dünne, leicht ablösbare Oberhaut umschließt eine dicke, weiche, fleischige, gelbe, beim Trocknen bräunlich werdende Rinde und diese einen dicken, helleren, nach dem Trocknen röthlichgelben Kern. Ist geruchlos, schmeckt süßlich, zugleich bitter und abstringirend, und färbt den Speichel roth.

In der Levante werden nur 5- bis 6-jährige, in Europa schon 2- bis 3-jährige Färberröthewurzeln geerntet. Von anhängender Erde gereinigt, werden sie sorgfältig nach ihrer Größe sortirt, an der Luft und darauf in Trockenstuben bei 50° ausgetrocknet, bis sie beim Biegen glatt brechen; oder sie werden wie im Rhonedepartement in 8 Zoll dicken Lagen auf 3 über einander stehenden Sieben in einen Trockenofen gebracht; täglich wird dann das unmittelbar über der Sohle des Ofens stehende Sieb herausgenommen, sein trockner Inhalt durch frische Wurzeln ersetzt, und so wieder als oberstes Sieb in den Ofen gestellt.

So getrocknete Wurzeln werden unzerkleinert nur selten noch als

Levantischer oder türkischer Krapp, auch Lizari oder Alizari genannt, von Smyrna und Cypern in Ballen und Kisten verpackt in den Handel gebracht; meistens werden sie gemahlen verkauft.

Die getrockneten Wurzeln werden zuerst leicht gedroschen, um ihre Wurzelfasern zu entfernen, darauf mit der Schwinge von Staub befreit und auf einem groben Siebe oder zwischen Mühlsteinen lose gerieben, um ihre Rinde größtentheils abzureiben. Auf diese sogenannte Beraubung folgt das eigentliche Vermahlen der beraubten und nochmals getrockneten Wurzeln in den Krappmühlen; noch warm werden sie in eine Maschine gebracht, welche erst die noch übrig gebliebenen Reste der Wurzelrinde entfernt und schließlich die Wurzeln selbst in mehr oder weniger feines Pulver, den Krapp, verwandelt. Auch die bei solcher Behandlung abfallenden Wurzelfasern oder Wurzelrinden werden für sich gemahlen und als Mull oder Mullkrapp in den Handel gebracht.

Der Krapp wird nach dem Orte seiner Gewinnung im Handel benannt:

1) Holländischer Krapp, auch Zeeländischer Krapp genannt, wird in Zeeland, auf den Inseln Schowen, Walchern und Zuid-Beveland, sowie in Südholland gewonnen und hauptsächlich von Rotterdam in eichenen Fässern von 600 Kilogr. exportirt. Er wird sowohl von beraubten, als unberaubten Wurzeln dargestellt, ist frisch ein grobes, fettig anzufühlendes, bitterlich süß schmeckendes, gelbes bis bräunlichgelbes Pulver, das an der Luft feucht wird und sich rothbraun färbt, auch beim Aufbewahren in Fässern in Folge einer Zersetzung seiner Bestandtheile sich dunkler färbt (arbeitet), einen widerlichen Geruch annimmt, zusammenballt, sein Volum vergrößert (wächst) und schließlich eine feste, nur mit dem Meißel zu zerkleinernde Masse bildet. Der Krapp bedarf vor seiner Verwendung in der Färberei einer solchen theilweisen Zersetzung in den Fässern, weil er dabei eine Bereicherung an Farbstoff erfährt (s. Krappbestandtheile). Es wird daher nie frischer, sondern mindestens ein, am besten drei Jahre alter Krapp verwendet; noch älterer Krapp wird aber wiederum nicht verwendet, da er weiter zersetzt ist und mit seiner rothbraunen Farbe an Qualität und Quantität seines Farbstoffes so eingebüßt hat, daß er nur für dunkle Farben allenfalls noch gebraucht werden kann. Man unterscheidet vom Holländischen Krapp:

a) Mullkrapp, Korte, die zuerst gestampfte und gesiebte Wurzelrinde und die Wurzelfasern; braunes Pulver;

b) gemeinen Krapp (gemeene Krap), durch einmaliges Stampfen der von Rinde befreiten Wurzel;

c) beraubten Krapp (beroofter Krap), auch Korkrap, Fyne oder Crops genannt, das Pulver der inneren, beim ersten Stampfen übrig gebliebenen Theile der Wurzel (beste Sorte);

d) unberaubten Krapp (onberoofter Krap), das Pulver ungeschälter Wurzeln; jedes Faß mit K bezeichnet.

Aus der Mischung dieser Sorten entstehen die verschiedensten Handelswaaren: Eine aus $^2/_3$ Fyne und $^1/_3$ Gemeene gemischte Sorte heißt Twee en een; eine aus $^1/_2$ Fyne und $^1/_2$ Gemeene gemischt in mit $\frac{1}{f}$ O bezeichneten Fässern heißt Een en een; feiner Staub und Kehricht der Trockenstuben heißt Stoofvagsel, das Mühlenkehricht Moolenvagsel.

2) Elsässer Krapp, auch Pfälzer Krapp, wird in der Nähe von Straßburg, Colmar, Hagenau, Geißelbrunn u. s. w. gebauet und hauptsächlich von Straßburg in Fässern versandt. Krapp wurde zur Zeit Karl's V. im Elsaß eingeführt; bis 1760 war sein Anbau nur unbedeutend. Zu jener Zeit aber veranlaßte die Errichtung einer Menge Kattundruckereien eine solche Erweiterung seiner Anpflanzung, daß 1787 die Ernte schon 35,000 Centner trockner Wurzeln betrug, und wenn auch die Cultur, durch Hoffmann immer mehr entwickelt, während der Revolution bedeutend nachließ, so hob sie sich doch rasch mit der Wiederkehr der Ordnung. Der Elsässer Krapp wird nur aus beraubten Krappwurzeln dargestellt und erscheint je nach Qualität und Alter als hellgelbes bis dunkelbraunes Pulver, das schwächer als holländischer Krapp riecht und weniger süß, aber bitterer als dieser schmeckt; er wird an der Luft feucht und dunkelroth, erreicht den höchsten Grad seiner Güte schon nach zwei Jahren, verdirbt darüber hinaus rasch. Die Elsässer Fabrikanten unterscheiden Mull (O); dann, je nachdem mehr oder weniger Rinde der gemahlenen inneren Wurzel beigemischt ist: Mittelfein (MF), Feinfein (FF), Superfein (SF) und Superfeinfein (SFF); FF wird am meisten gebraucht.

3) Avignon-Krapp, französischer Krapp, wird in großen Quantitäten in der Provence, in Vaubrissin und Avignon, den Departements Vaucluse, Bouche du Rhone gebauet, in den Mühlen zu Mont-

pellier, Avignon, Tarascon gemahlen und von Avignon, Marseille und Montpellier in mit starker Pappe innen ausgeklebten Tonnen von 900 Kilogr. versandt. In der Umgegend von Avignon liegen Landstriche, die früher mit Sümpfen bedeckt waren und daher Paluds genannt werden. Sie eignen sich besonders zum Krappbau; die dort wachsenden Wurzeln sind sämmtlich roth, während die übrigen Landstriche nur rosenrothe Wurzeln erzeugen.

Nachdem von den getrockneten Wurzeln 3 bis 16 Proc. an Rinde abgerieben sind, werden sie gemahlen und liefern:

a) Palud-Krapp, Garance palude; erscheint frisch als trocknes, feines, nicht gerade lebhaft rothes, aber mit der Zeit tief blutroth werdendes Pulver, das angenehm riecht, süßlich bitter schmeckt, an der Luft nicht rasch feucht wird. Er kann frisch verbraucht werden, gewinnt aber bei einjährigem Aufbewahren in Fässern bedeutend an Güte; dabei ballt er nicht zusammen und wird viel langsamer als andere Krappsorten zerstört, weil er verhältnißmäßig weniger schleimige und stickstoffreiche Substanzen enthält, deren Zersetzung beim Aufbewahren die Zerstörung oder Veränderung des Farbstoffs veranlaßt;

b) Rosenrothen Krapp, Garance rosée; durch seine rosenrothe, etwas gelbliche Farbe vom Palud-Krapp unterschieden.

Durch Mischung dieser Krappsorten werden sehr geschätzte Handelswaaren erhalten, die wie die ungemischten Krappsorten vielleicht absichtlich von jedem Fabrikanten mit seinem eigenen Zeichen versehen versandt werden. Nicht nach der Marke, nur nach dem Ansehen läßt sich Avignon-Krapp kaufen. Im Allgemeinen aber läßt man Mulle ohne Bezeichnung, bezeichnet Palud-Krapp mit P, rosenrothen Krapp mit R, ein Gemenge beider zu gleichen Theilen mit PR, zu zwei Palud-Krapp und ein rosenrother Krapp mit PPR u. s. w. und fügt diesen Zeichen noch als Andeutung der Güte hinzu: F, FF, SF, SFF 2c.

4) Schlesischer Krapp, wird in der Nähe von Breslau, Liegnitz, Neumark angebaut, von Breslau unter Controle eines besonderen „Röthe-Amts" in Fässern und Säcken versandt. Er steht dem Elsässer Krapp an Güte nach, da er von nicht sorgfältig sortirten, einjährigen Wurzeln gemahlen wird. Je nachdem die Wurzeln im Frühjahr oder Herbst geerntet waren, bezeichnet man sie mit Sommer- oder Herbströthe. Die Marke für echte Sommerröthe ist W.J., Krone und Jahreszahl der Ernte, für echte Herbströthe W. und je nach den Märkten Crucis, Elisabeth oder Mitfasten mit C, E oder M nebst Krone und Jahreszahl der Ernte.

5) Oesterreichischer Krapp steht an Qualität allen vorigen Krappsorten nach, kommt aus dem Lande unter der Ens, aus der Gegend von Unterdürrenbach u. s. w.

6) Ungarischer Krapp, im Banat, im Pesther, Stuhlweißenburger und Bacser Comitat für den inländischen Bedarf zum Rothfärben der Teppiche angebaut.

Andere Krappsorten werden noch in der Pfalz, in Baden, Würtemberg, in der Lombardei, in Südrußland, Spanien und England producirt, aber meistens von dort nicht exportirt.

Bestandtheile des Krapps. Obgleich seit vielen Jahren sich mehrere Chemiker mit Untersuchungen des Krapps beschäftigt haben, so hat sich doch noch keine Ansicht über das Vorkommen und die Umwandlung aller seiner Bestandtheile allgemeiner Geltung zu erfreuen. Besonders sind über den Krappfarbstoff die verschiedensten Angaben gemacht worden; bald ist einer, bald sind mehrere Farbstoffe aufgefunden und verschieden von den Entdeckern benannt, bald ist die Gegenwart des einen oder anderen wieder bezweifelt, endlich die Präexistenz eines Farbstoffs in den Krappwurzeln überhaupt geleugnet und sein Vorkommen im präparirten Krapp aus der gegenseitigen Zersetzung einiger an und für sich nicht färbenden Bestandtheile der Wurzel erklärt worden. Nur schwer kann man sich aus diesen widersprechenden Angaben eine eigene Ansicht bilden, wie die folgende geschichtlich geordnete Uebersicht der bei den bezüglichen Untersuchungen gewonnenen Resultate zeigen wird.

Nachdem bereits Kuhlmann 1823 auf das Vorkommen eines krystallisirbaren Krappfarbstoffs aufmerksam gemacht hatte, zeigten zuerst 1826 Robiquet und Colin der Pariser Akademie die Abscheidung einer Substanz aus Krapp an, welche sie als rothgelbes Pulver, oder durch dessen Sublimation in durchsichtigen röthlichgelben Nadeln erhalten hatten und Alizarin nannten, weil sie dieselbe für den Farbstoff des im Handel Alizari bezeichneten Krapps ansehen zu müssen glaubten.

Das Vorkommen des Alizarins im Krapp wurde bald darauf 1827 von Kuhlmann bestätigt; er stellte es in anderer Weise wie seine Entdecker dar und fand dabei noch einen zweiten gelben Krappfarbstoff, das Xanthin.

Wenige Jahre darauf wurde die Zahl der Krappfarbstoffe wiederum vermehrt. Runge gewann 1835 fünf verschiedene Farbstoffe aus Krapp: Krapppurpur, Krapproth, Krapporange, Krappgelb, Krappbraun; und während er Robiquet's und Colin's sublimirtes Alizarin für ziemlich reines Krapproth erachtete, glaubte er Kuhlmann's Xanthin für ein Gemenge seines Krapppurpurs, Krapprothes und Krapporanges halten zu dürfen.

Schon nach 12 Jahren wurde die Zahl der Krappfarbstoffe wieder auf zwei reducirt. Schunck stellte 1847 das schon bekannte Alizarin und einen von ihm Rubiacin genannten neuen Farbstoff aus Krapp dar, gleichzeitig neben einem als Rubian bezeichneten Bitterstoff und zwei verschiedenen Harzen. Er hielt Runge's Krapppurpur und Krapproth für ein Gemenge seines Alizarins mit wechselnden Mengen der beiden Harze, Runge's Krapporange aber für unreines Rubiacin; Kuhlmann's Xanthin und Runge's Krappgelb konnte er nicht sicher im Krapp nachweisen. Schunck bezeichnete das Alizarin für den allein beim Krappfärben wirksamen Bestandtheil; er meinte den Werth des Krapps nach seinem Alizaringehalt beurtheilen zu können. Aber dieser Ansicht widersprach noch in demselben Jahre Higgin, der auch dem Rubiacin und dem von ihm wiederum aus Krapp dargestellten Xanthin eine Mitwirkung beim Krappfärben zuschrieb. Higgin

war der Ansicht, daß Xanthin in wäßriger Lösung durch eine gleichzeitig im Krapp enthaltene stickstoffhaltige Substanz erst in Rubiacin, dieses dann in Alizarin verwandelt werde, daß auch beim Krappfärbeproceß die Bildung des Alizarins aus Xanthin erst vor sich gehe und der Werth des Krapps namentlich nach seinem Xanthingehalt zu ermessen sei. Nur zum Theil schloß sich Schunck 1851 dieser Ansicht an. Auch er glaubte mit Higgin, daß das Alizarin hauptsächlich sich im Krapp bei seiner Verwendung erst bilde, daß im frischen trocknen Krapp wenig oder gar kein Alizarin enthalten sei, weil kaltes Wasser dem Krapp fast alles Färbende entziehe und Alizarin doch in kaltem Wasser fast unlöslich sei, ferner ein wäßriger Krappauszug sich nach kurzer Zeit eigenthümlich verändere, namentlich seine gelbe Farbe und seinen bitteren Geschmack verliere. Aber er meinte, daß hierbei das Alizarin nicht aus Xanthin gebildet werde, sondern aus dem von ihm früher als Bitterstoff bezeichneten, den bitteren Geschmack des Krappauszuges bedingenden Rubian. Das Xanthin anderer Chemiker war nach seinen Untersuchungen ein Gemenge von Rubian mit dem von ihm Chlorogenin genannten eigentlichen Xanthin. Er wies außerdem nicht nur nach, daß das Rubian beim Kochen mit verdünnten Säuren sich einerseits in gelöst bleibenden Zucker, andererseits in sich in orangegelben Flocken abscheidendes Alizarin, dann in die von ihm früher als Harze bezeichneten Stoffe, Rubiretin und Verantin, und in Rubianin zerlege, daß auch beim Einwirken wäßriger Alkalien auf Rubian dieselben Producte außer Rubianin, statt dessen aber Rubiadin, oder als intermediäre Zersetzungsproducte theilweise unter Mitwirkung von Sauerstoff Rubiansäure, Rubidehydran und Rubihydran sich bildeten, sondern daß auch in der Krappwurzel selbst eine als Ferment auf das Rubian wirkende Substanz, das Erythrozym (von ἐρυθρός, roth, und ζύμη, Ferment), enthalten sei, welches aus dem Rubian einerseits Zucker, andererseits Alizarin, Verantin, Rubiretin, dem Rubiacin ähnliches Rubiafin, dem Rubiadin und Rubianin ähnliches Rubiagin und eine als Rubiadigin benannte Substanz bilde. Das gewöhnliche Krappfärben beruht demnach nach Schunck auf der Zersetzung des im Krapp enthaltenen Rubians durch Erythrozym in Zucker und in verschiedene Farbstoffe, die jedoch wahrscheinlich schließlich alle in Alizarin, dem von ihm beim Färben allein wirksam erachteten Farbstoff, sich umwandeln lassen.

Inzwischen hatte Debus bei Untersuchungen des zeeländischen Krapps andere Resultate gewonnen und daraus zwei Farbstoffe, die Lizarinsäure und Oxylizarinsäure, dargestellt. Auch Wolff und Strecker fanden 1850 im Krapp außer gelben und orangefarbenen Farbstoffen nur zwei rothe Farbstoffe auf, Alizarin und Purpurin, und wiesen nach, daß Robiquet's und Colin's Alizarin, sowie Runge's Krapproth ihr unreines, Schunck's Alizarin und Debus' Lizarinsäure ihr reines Alizarin, ferner Runge's Krapppurpur und Debus' Oxylizarinsäure ihr reines, Higgin's Xanthin ihr mit Alizarin gemengtes Purpurin seien. Das von Schunck ganz übersehene Purpurin sollte beim Gähren des Krapps aus dem Alizarin unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwicklung entstehen, eine Ansicht, der neuerdings Bolley widersprochen hat.

Und wiederum mit wesentlich von den vorhergehenden verschiedenen Resultaten hat dann noch 1851 Rochleder den Krapp untersucht. Außer den beiden Farbstoffen Alizarin und Purpurin fand er darin eine als Ruberythrinsäure bezeichnete Säure; in Runge's Krappgelb, sowie in Kuhlmann's, Schunck's und Higgin's Xanthin, auch in Schunck's Rubian glaubte er im Wesentlichen Ruberythrinsäure zu erkennen, zumal auch sie beim Einwirken von verdünnten Säuren und wäßrigen Alkalien sich in Zucker und Alizarin zersetzte.

Aus allen vorstehenden Untersuchungen über Krapp läßt sich mit einiger Sicherheit nur der Schluß ziehen, daß die Farbstoffe des Krapps in der Wurzel selbst nicht fertig gebildet vorkommen, sondern erst durch Einwirkung des darin enthaltenen Erythrozyms auf eine darin ursprünglich vorkommende, an und für sich nicht färbend wirkende Substanz entstehen. Dieser Schluß wird nicht nur durch die chemische Untersuchung, sondern auch durch die Erfahrung bestätigt, daß Krapp zur Erlangung seines höchsten Färbevermögens erst eine Art Gährung durchmachen muß, ferner durch die von Decaisne ausgeführte mikroskopische Untersuchung der frischen Krappwurzel, deren gelber durchscheinender Zellensaft erst nach der Verletzung der Zellenwandung an der Luft nach einiger Zeit roth wird.

Der von Schunck Rubian, von Rochleder Ruberythrinsäure genannte Krappbestandtheil ist ein Glucosid, da er wie alle Glucoside beim Einwirken eines Ferments, verdünnter Säuren oder wäßriger Alkalien unter Wasseraufnahme unter anderen Zersetzungsproducten auch Zucker liefert. Unter gewissen Umständen, z. B. nach der Gährung des Krapps, hat die Zersetzung des Glucosids schon theilweis oder ganz stattgefunden; er enthält dann Zucker und Farbstoffe; aber Zahl und Eigenschaften der letzteren, ebenso ihre etwaige Umwandlung in einander sind verschieden.

Außer diesem Glucoside, dem Fermente Erythrozym und den aus der Zersetzung des ersteren etwa schon entstandenen Zucker, Alizarin und Purpurin ist im Krapp noch aufgefunden worden: Krappsäure und Rubiacensäure von Runge, Rubiacinsäure als Kalk- oder Magnesiasalz von Schunck, Rubichlorsäure von Rochleder; es ist jedoch nicht festgestellt, ob alle diese Säuren selbstständige oder etwa mit einem oder dem anderen Körper identische Verbindungen sind, ob sie stets oder nur unter gewissen Verhältnissen im Krapp auftreten, sich vielleicht erst bei dessen Behandlung mit gewissen Agentien aus anderen Bestandtheilen bilden u. s. w. Ferner ist im Krapp aufgefunden Citronensäure und Fett von Rochleder, Pektinsäure zum Theil als Kalksalz und Pektase von Schunck und Schützenberger, oxalsaurer Kalk von Schunck, Pflanzeneiweiß, Holzfaser und in der Krappasche: phosphorsaures und schwefelsaures Kali, Chlorkalium, schwefelsaurer Kalk, kohlen-

saurer Kalk, Thonerde, Kieselsäure nach Debus, Schützenberger u. A.

Die Darstellung und die Eigenschaften der wichtigsten, dem Krapp eigenthümlichen Stoffe sollen hier in Kürze folgen:

1) Rubian von Schunck. Dieses von Rochleder für unreine Ruberythrinsäure angesehene Glucosid erhielt Schunck in folgender Weise: 1 Pfd. Krapp wurde mit 4 bis 5 Quart kochendem Wasser ausgezogen, der noch heiße gelblichbraune Auszug mit 1 Unze Knochenkohle vermischt und die Mischung gut umgerührt. Darauf wurde die sich absetzende Kohle gesammelt, mit Wasser gewaschen, so lange das Ablaufende beim Kochen mit Salzsäure wegen eines Gehalts an Chlorogenin sich noch grün färbte, dann aber mit Weingeist gekocht, so lange dieser sich noch gelb färbte, also das von der Kohle aufgenommene Rubian noch löste. Beim Verdunsten des weingeistigen Auszuges blieb unreines, namentlich mit Chlorogenin gemengtes Rubian zurück. Um ersteres zu entfernen, wurde das erhaltene Rubian wieder in Weingeist gelöst, die Lösung mit der schon einmal benutzten Knochenkohle behandelt, welche jetzt nur noch Rubian aufnahm, diese wieder durch kochenden Weingeist erschöpft und der Auszug verdunstet; das zurückbleibende Rubian war noch mit einem in der Wärme entstandenen Zersetzungsproduct verunreinigt. Um dieses zu trennen, wurde die bis zur Verflüchtigung des meisten Weingeistes verdunstete, erkaltete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, das in braunen Harztropfen dabei niederfallende Zersetzungsproduct, nebst dem beim Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Blei entstandenen schwefelsauren Blei abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Das Rubian bildet eine harte, amorphe, brüchige, dem arabischen Gummi ähnliche, in dünnen Schichten durchsichtige und dunkelgelbe, in dickeren Massen dunkelbraune Substanz von bitterem Geschmack, die leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist, gar nicht in Aether löslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{56} H_{34} O_{30}$.

Beim Erhitzen in einem Glasröhrchen verliert das Rubian bei 130° Wasser und entwickelt in noch höherer Temperatur orangefarbene Alizarindämpfe unter Hinterlassung von viel Kohle. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe; beim Kochen seiner wäßrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure scheiden sich Alizarin, Rubiretin, Verantin und Rubianin in orangerothen Flocken aus, während Zucker gelöst bleibt. Es entwickelt beim Kochen mit Salpetersäure rothe Dämpfe von Untersalpetersäure und verwandelt sich in eine unter gleichen Umständen auch aus Alizarin und Purpurin entstehende zweibasische Säure, die Phtalsäure. Es geht in Berührung mit wäßrigen Lösungen von Alkalien, reinen oder sauren kohlensauren alkalischen Erden unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft in eine einbasische, wie ein Glucosid anzusehende Säure, die Rubiansäure, ferner in Rubidehydran und Rubihydran über, während gleichzeitig sich geringe Mengen Essigsäure, Rubiadin und Zucker bilden; es giebt beim Kochen mit überschüssigen wäßrigen Alkalien eine purpurrothe Lösung, welche Zucker enthält und auf Zusatz von Säuren Alizarin, Rubiretin, Verantin und Rubiadin ausscheidet. Seine Lösung wird durch Ammoniak blutroth gefärbt; durch Chlor wird sie entfärbt, und je nach Menge des einwirkenden Chlors scheidet sich in der Zucker enthaltenden Lösung mit wenig Harz gemengtes Chlorrubian in citronen- oder orangegelben Flocken, oder Perchlorrubian aus. Das im Krapp enthaltene Ferment Erythrozym trübt eine wäßrige Rubianlösung, verwandelt sie beim Stehen an einem mäßig warmen Orte in eine braune Gallerte, und endlich scheidet sich in der Zucker enthaltenden farblos gewordenen Flüssigkeit eine gallertartige Masse ab, die aus Alizarin, Verantin, Rubiretin, Rubiafin, Rubiagin und Rubiadigin besteht. Bierhefe, Leim, faulendes Eiweiß veranlassen eine Zersetzung der Rubianlösung nicht, wohl aber das in den Mandeln vorkommende Emulsin.

Einer wäßrigen Rubianlösung entziehen fein zertheilte poröse Körper, z. B. Kohle, das Rubian; sie wird nicht durch Säuren, auch durch kein Metallsalz, wohl aber durch Thonerde, Kupfer- und Eisenoxydhydrat gefällt und färbt mit Alaunbeize vorbereitete Zeuge hellorange, mit Eisenbeize hellbraun. Eine weingeistige Rubianlösung dagegen wird wenigstens mit basischessigsaurem Blei gefällt, das entstandene hellere Rubian-Bleioxyd soll der Formel $C_{56} H_{34} O_{30} . 6 PbO$ entsprechen.

2) Ruberythrinsäure von Rochleder. Dieses von Schunck nicht im Krapp aufgefundene, vielleicht mit seiner Rubiansäure identische Glucosid stellte Rochleder in folgender Weise dar: Wäßriger Krappauszug wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der zur Gewinnung von Alizarin und Purpurin dienende Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit nicht überschüssigem Bleiessig gefällt. Der fast ziegelrothe, aus den Bleisalzen von Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, wenig Citronensäure und Phosphorsäure bestehende Niederschlag wurde in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die hauptsächlich Rubichlorsäure haltende Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt und dieser nach dem Waschen mit Wasser mit Weingeist ausgekocht. Beim Mischen des auf $1/3$ verdunsteten weingeistigen Auszuges mit Wasser und wenig Barytwasser schied sich ein geringer weißer Niederschlag ab, worauf Zusatz von mehr Barytwasser aus dem Filtrat ruberythrinsauren Baryt in dunkelkirschrothen Flocken ausschied. Diese wurden gesammelt, in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast ganz neutralisirt und daraus mit Bleiessig ein zinnoberrothes Bleisalz der Ruberythrinsäure abgeschieden. Nachdem dieses gesammelt, mit schwachem Weingeist gewaschen und in Weingeist vertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt war, hinterließ die mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzte, heiß filtrirte Flüssigkeit beim Verdunsten hellgelbe Krystalle von Ruberythrinsäure, die sich durch Auspressen und Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser reinigen ließen.

Die Ruberythrinsäure bildet gelbe seidenglänzende Säulen, deren Zusammensetzung die Formel $C_{72} H_{40} O_{40}$ oder $C_{56} H_{31} O_{31}$ (?) ausdrücken soll. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Weingeist und

Aether. Ihre wäßrige Lösung wird durch Barytwasser dunkelkirschroth, durch Alaunlösung und Ammoniak zinnoberroth gefällt; sie bildet beim Kochen mit Salzsäure eine gelbe, zu Alizarinflocken zusammenballende Gallerte, während Zucker gelöst bleibt. Ihre blutrothe Lösung in Natronlauge nimmt beim Kochen plötzlich die Farbe der alkalischen Alizarinlösung an, wird purpurfarbig in durchfallendem, veilchenblau in reflectirtem Licht und scheidet dann auf Zusatz von Säure Alizarin aus. Emulsin verändert Ruberythrinsäurelösung nicht.

Eine wäßrige mit wenig Weingeist vermischte Ruberythrinsäurelösung scheidet auf Zusatz von basischessigsaurem Blei beim Erhitzen zinnoberrothes ruberythrinsaures Bleioxyd aus, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{72}H_{37}O_{27} . 10PbO$ oder $C_{14}H_7O_7 . 2PbO$(?) entsprechen soll.

3) Erythrozym. Die eigenthümliche stickstoffhaltige Materie des Krapps. Man vermischt den aus 1 Pfd. Krapp mit 4 Quart Wasser von 38° bereiteten Auszug mit gleich viel Weingeist, sammelt die niederfallenden Flocken, kocht sie mit Weingeist aus, wäscht sie mit Wasser, bis das Waschwasser durch Bleizucker nicht mehr gefällt wird, und trocknet sie im Wasserbade. Dunkelbraunrothe, körnige, dem coagulirten Käsestoff ähnliche, nach dem Trocknen harte, schwarze Masse. Ist in Wasser unlöslich, wird beim Kochen mit Wasser coagulirt und scheidet sich in schmutzig rothen Flocken aus rother Flüssigkeit aus.

4) Alizarin. Ist mehr oder weniger schon im Krapp enthalten und kann ihm durch Weingeist entzogen werden. Aus Schunck's Rubian bildet es sich beim Erhitzen desselben, oder beim Kochen des Rubians mit verdünnten Säuren oder Alkalien, oder bei Berührung des Rubians mit Erythrozym neben anderen Producten; Schunck's Rubiansäure (S. 597) liefert unter denselben Verhältnissen wie Rubian, und ebenso Rochleder's Ruberythrinsäure beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, Alizarin und Zucker.

Wolff und Strecker scheiden im Wesentlichen wie Schunck zur Alizaringewinnung zunächst aus dem mit siedendem Wasser dargestellten Krappauszuge mit verdünnter Schwefelsäure die Farbstoffe, gemengt mit verschiedenen anderen Substanzen, aus. Diese werden gesammelt, mit Wasser gewaschen und noch feucht mit einer concentrirten Lösung von Chloraluminium gekocht, wobei sich die Farbstoffe lösen. Aus der filtrirten Lösung werden durch Salzsäure feuerrothe, zuweilen krystallinische Flocken abgeschieden, die im Wesentlichen aus Alizarin und Purpurin bestehen. Löst man sie in Weingeist oder verdünntem Ammoniak, fügt zur Lösung frisch gefälltes Thonerdehydrat hinzu, welches sich mit den Farbstoffen verbindet, und kocht diese Verbindung mit einer concentrirten Sodalösung, so wird Purpurin mit tiefrother Farbe gelöst, während Alizarin-Thonerde zurückbleibt. Nachdem dieser Alizarin-Thonerde beigemengte Harze durch Waschen mit warmem Aether entzogen worden sind, wird sie mit Salzsäure erwärmt; das zurückbleibende Alizarin aber wird abfiltrirt, gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Rochleder stellt Alizarin dar, indem er zunächst den wäßrigen Krappauszug mit Bleizuckerlösung fällt, den entstehenden violetten Niederschlag, der Alizarin, Purpurin, etwas Fett, ferner die Bleisalze der Citronensäure, Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält, mit Wasser wäscht, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Darauf filtrirt er das mit Fett, Alizarin und Purpurin gemengte Schwefelblei ab, kocht es mit Weingeist aus und scheidet aus dem weingeistigen Auszuge mit Wasser eine gelbe Gallerte ab, die sich bald in leichte, krystallinische Flocken verwandelt und aus mit etwas Fett verunreinigtem Alizarin besteht. Purpurin bleibt im wäßrigen Weingeist gelöst. Das durch Waschen mit etwas kaltem Aether von Fett gereinigte Alizarin reinigt er durch Umkrystallisiren aus heißem Aether.

L. Vilmorin behandelt 1 Th. Garancin (S. 606) in der Wärme 2 bis 3 Mal mit einer wäßrigen Auflösung von ½ Th. sehr reinem Ammoniakalaun, verdunstet den filtrirten, orangerothen Auszug unter Umrühren zur Trockne, zerreibt den noch gut ausgetrockneten Rückstand und kocht ihn im Wasserbade mit absolutem Alkohol oder mit Schwefelkohlenstoff aus, welche das Alizarin lösen und den zu einer gleichen Operation verwendbaren Alaun zurücklassen. Die heiß filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten Alizarin in sternförmigen Gruppen seidenglänzender Nadeln aus.

Alizarin krystallisirt aus Weingeist in langen, durchsichtigen, starkglänzenden, dunkelgelben, bitterschmeckenden Säulen, verliert bei 100° sein Krystallwasser, schmilzt bei stärkerem Erhitzen, erstarrt wieder beim Erkalten zu einer rothbraunen krystallinischen Masse und sublimirt endlich bei 215 bis 225° in goldgelben, das Licht roth reflectirenden, glänzenden, vierseitigen Säulen. Ist kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, leicht mit gelber Farbe in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen löslich.

Die Zusammensetzung des aus Weingeist krystallisirten Alizarins entspricht nach Wolff und Strecker der Formel $C_{20}H_6O_6 . 4HO$, des sublimirten Alizarins der Formel $C_{20}H_6O_6$. Diese Formel ist ziemlich allgemein angenommen; sie ist der von Schunck dem Alizarin gegebenen Formel $C_{14}H_5O_4$ vorgezogen und wird auch wohl durch die von Bolley dafür neuerdings vorgeschlagene Formel $C_{40}H_{13}O_6$ nicht ersetzt werden.

Alizarin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelbbrauner Farbe und scheidet sich selbst aus der erhitzten Lösung auf Zusatz von Wasser wieder aus; es wird beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Oxalsäure und Phtalsäure, beim Kochen mit Lösungen von salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid nur in Phtalsäure verwandelt; letztere hatte Schunck für eine eigenthümliche Säure gehalten und Alizarinsäure genannt; später wies aber Gerhardt ihre Identität mit der auch aus Naphtalin mit Salpetersäure zu erhaltenden Phtalsäure nach. In Wasser vertheilt, wird das Alizarin beim Einwirken von Chlor gelb, giebt dann beim Erhitzen ein farbloses Sublimat, und da es nach Entfernung des Chlorüberschusses sich wie Purpurin in Kalilösung mit hochrother Farbe löst, auch seine Lösung durch

Baryt purpurroth gefällt wird, so halten Wolff und Strecker die Ueberführung von Alizarin in Purpurin durch Chlor und überhaupt durch Oxydationsmittel für ausführbar; allein Bolley hat diese Annahme nicht bestätigen können. Alizarin wird beim Kochen mit einer wäßrigen Lösung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure allerdings zerlegt, aber das Zersetzungsproduct ist noch nicht sicher bekannt; es soll auch nach Wolff und Strecker durch das Krappferment beim Gähren des Krapps in Purpurin verwandelt werden, aber auch dieses bestreiten Schunck, und neuerdings Bolley nach angestellten Versuchen.

Alizarin färbt sich in Ammoniakgas violett, löst sich in wäßrigen Lösungen von Ammoniak oder kohlensauren Alkalien mit Orseillefarbe ohne blauen Schein; seine Lösung in wäßrigen Alkalien erscheint bei einiger Concentration im durchfallenden Lichte tief purpurfarben, im zurückgeworfenen rein blau, bei großer Verdünnung gleichförmig violett und scheidet auf Zusatz von Säuren Alizarin in orangefarbenen Flocken aus. Es löst sich in heißer concentrirter Alaunlösung und scheidet sich aus dieser gelben Lösung beim Erkalten wieder aus.

Mit einigen Metalloxyden geht Alizarin verschieden zusammengesetzte Verbindungen ein; es entsteht in seiner Lösung in wäßrigem Ammoniak mit Chlorbarium, Chlorcalcium und Eisensalzen ein tief purpurfarbiger, mit Bleizucker ein hell purpurner Niederschlag; seine weingeistige Lösung giebt mit essigsaurem Eisenoxyd dunkelpurpurne, mit essigsaurem Kupfer hellpurpurne, mit Zinnchlorür und Ammoniak hellrothe Niederschläge und wird durch Thonerdehydrat entfärbt, während sich dieses schön roth oder purpurn färbt.

5) Purpurin. Dieser von Schunck im Krapp nicht aufgefundene, sondern als ein Gemenge von Alizarin und Verantin angesehene Krappfarbstoff entsteht aus Alizarin nach Wolff und Strecker beim Gähren des Krapps oder beim Einwirken von Oxydationsmitteln, nach Bolley direct neben Alizarin unter den bekannten Verhältnissen aus Schunck's Rubian oder Rochleder's Ruberythrin. Es kommt nach Stenhouse auch im ostindischen Krapp oder Munjeet (S. 621) vor, ist zuerst rein von Wolff und Strecker aus Krapp dargestellt. Sie ließen ihn mit Wasser und Hefe angerührt bei abgehaltener Luft an einem warmen Orte gähren, wuschen den Krapp nach vollendeter Gährung mit Wasser, kochten ihn darauf mit einer concentrirten Alaunlösung und mischten die hochroth, in reflectirtem Licht orangegelb erscheinende Lösung mit Schwefelsäure. Die dabei aus der Lösung abgeschiedenen gelbrothen Flocken waren mit etwas Thonerde verunreinigtes Purpurin. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure wurde daraus die Thonerde entfernt und das zurückbleibende Purpurin durch Umkrystallisiren aus Weingeist und aus Aether gereinigt.

Rochleder's Methode zur Gewinnung des Purpurins ist bei seinen Angaben über Darstellung des Alizarins erwähnt. Aber besonders hervorzuheben ist eine von E. Kopp empfohlene Methode zur Gewinnung von Purpurin, die bereits im Großen befolgt wird. Da der Krapp bei Extraction seiner Farbstoffe unter dem Einflusse des Wassers, der Säuren und Alkalien sich in Folge eintretender Gährung rasch verändert, die Anwendung von Alkohol, Holzgeist und Aether zu vermeiden war, so wandte E. Kopp zur Extraction des Krapps Kreosot, Phenylsäure, Benzol, arsenige Säure, Kochsalz, gewisse flüchtige Oele an, welche bekanntlich die Gährung aufhalten oder verhindern; aber er fand eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure in jeder Hinsicht am geeignetsten zur Extraction der Farbstoffe. Man gewinnt danach Purpurin in röthlichen Flocken, wenn 1 Kilogr. grobes Krapppulver mit 8 bis 10 Liter 0,45 bis 0,55 Proc. schweflige Säure enthaltendem Wasser und 0,0005 bis 0,001 Vol. Salzsäure zur Zersetzung der im Krapp enthaltenen kohlensauren Erden übergossen wird, die Mischung nach 12stündigem Digeriren ausgepreßt und die filtrirte gelbe Flüssigkeit nach Zusatz von 1,5 bis 3 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure vorsichtig auf 50° erwärmt wird. Die vom Purpurin abfiltrirte Lösung liefert dann beim Sieden noch Alizarin, das durch einen harzigen Stoff, das Chlorogen, schwärzlich grün gefärbt ist, aber leicht in reines Alizarin verwandelt werden kann (S. 617). Die vom Alizarin abfiltrirte Lösung enthält nur noch die anderen löslichen Bestandtheile des Krapps nebst Spuren von Farbstoff.

Purpurin krystallisirt aus schwachem Weingeist in feinen pomeranzengelben Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, aus starkem Weingeist aber in wasserfreien rothen Nadeln, schmilzt beim Erhitzen zu einer rothgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen, concentrisch vereinigten Nadeln von der Farbe des rothen Blutlaugensalzes erstarrt, und sublimirt bei 225° in langen, kirschrothen Krystallen, meistens unter Hinterlassung von etwas Kohle. Es ist etwas leichter als Alizarin in Wasser mit röthlicher Farbe löslich, sehr leicht in Weingeist und Aether mit rother Farbe löslich.

Die Zusammensetzung des aus schwachem Weingeist krystallisirten Purpurins entspricht nach Wolff und Strecker der Formel $C_{18}H_6O_6 . HO$, des aus starkem Weingeist krystallisirten der Formel $C_{18}H_6O_6$. Schiel will sublimirtes Purpurin nach einer anderen Formel zusammengesetzt gefunden, das Purpurin durch Sublimation in Alizarin umgewandelt haben. Aber dem haben schon Wolff und Strecker widersprochen und neuerdings Bolley, der Purpurin unverändert sublimiren konnte.

Purpurin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe und ist selbst aus der erhitzten Lösung durch Wasser unverändert fällbar; es wird durch kochende Salpetersäure langsam in Oxalsäure und Phtalsäure verwandelt. Es löst sich in einer wäßrigen Lösung von Ammoniak mit hochrother Farbe; wird es in verdünnter wäßriger Ammoniaklösung gelöst etwa einen Monat der Luft ausgesetzt, oder in concentrirter Ammoniaklösung gelöst, so scheidet Schwefelsäure aus der Lösung nach Stenhouse Purpureïn aus, das aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt bräunlichroth, schwach grünlich erscheint, nach der Formel $C_{66}H_{20}N_2O_{20}$ zusammengesetzt sein soll und Seide und Wolle ohne vorheriges Beizen schön rosaroth färbt. In wäßrigen Alkalien löst sich Purpurin mit kirschrother oder

hochrother Farbe ohne blauen Schein, wird aus letzterer Lösung in rothen Flocken gefällt; es löst sich nur in heißen Lösungen von kohlensauren Alkalien mit Orseillefarbe, scheidet sich aus den erkaltenden Lösungen wieder aus, ist dann in heißer concentrirter Alaunlösung, wie Alizarin löslich, scheidet sich aber nicht wie dieses beim Erkalten der kirschrothen Lösung, sondern nur nach Zusatz von Schwefelsäure wieder aus. Es löst sich nicht in Zinnchlorürlösung, wohl aber mit rother Farbe in einer alkalischen Zinnoxydullösung.

6) Rubiacin von Schunck. Dieser nur von Schunck aus dem Krapp abgeschiedene, vielleicht darin ursprünglich mit Kalk verbunden vorkommende Farbstoff wird von ihm in folgender Weise gewonnen: Aus einem heiß bereiteten wäßrigen Krappauszuge werden durch verdünnte Schwefelsäure die Farbstoffe mit verschiedenen anderen Substanzen gefällt. Nachdem sie abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen sind, werden sie mit Weingeist ausgekocht, der weingeistige Auszug bis zur Entfärbung mit Thonerdehydrat gekocht, darauf die abfiltrirte, mit den Farbstoffen verbundene Thonerde mit Sodalösung ausgekocht und die tiefrothe Lösung von der zurückbleibenden Alizarin-Thonerde abfiltrirt (s. Alizarin). Diese Lösung wird wieder mit Salzsäure gefällt, der entstehende braune Niederschlag mit Wasser gewaschen, um das gebildete Chlornatrium und Rubian daraus zu entfernen, und der aus Rubiacin, Rubiretin und Verantin bestehende Rückstand mit einer Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd gekocht; dabei lösen sich Rubiretin und Rubiacin, letzteres zum Theil als solches, zum Theil unter Sauerstoffaufnahme als rubiacinsaures Eisenoxyd, während Verantin in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst bleibt. Aus der von letzterem abfiltrirten Lösung werden durch Salzsäure wieder Rubiacin, Rubiacinsäure und Rubiretin gefällt. Der Niederschlag wird noch feucht mit Weingeist gekocht, welcher Rubiacin und Rubiretin aufnimmt und ersteres beim Erkalten in kleinen citronengelben Krystallen abscheidet. Um aber auch die ungelöst gebliebene Rubiacinsäure in Rubiacin zu verwandeln, leitet man durch ihre Lösung in etwas überschüssiger Kalilauge längere Zeit Schwefelwasserstoff, fällt aus der Lösung mit Chlorbarium purpurfarbenen Rubiacin-Baryt, zersetzt diesen nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser mit Salzsäure und reinigt das zurückbleibende Rubiacin durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist.

Rubiacin bildet gelbe Nadeln und Tafeln mit röthlichgrünem Glanz, die beim Erhitzen sublimiren, wenig in kochendem Wasser und kaltem Weingeist, leichter in kochendem Weingeist und in Aether löslich sind.

Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{32}H_{11}O_{10}$ (?). Die wichtigste Zersetzung erleidet Rubiacin bei längerem Kochen mit einer Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd: fällt man die Lösung mit Salzsäure und wäscht den Niederschlag erst mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist zur Entfernung des unverändert gebliebenen Rubiacins aus, so bleibt Rubiacinsäure zurück, diese wird wieder in heißer Lösung von kohlensaurem Kali gelöst, das beim Verdunsten der filtrirten Lösung zurückbleibende rubiacinsaure Kali durch Umkrystallisiren gereinigt und schließlich durch Salzsäure zerlegt. Die Rubiacinsäure ist ein amorphes citronengelbes Pulver. Zusammensetzung entsprechend der Formel: $C_{32}H_{9}O_{17}$ (?). Sie wird durch Schwefelwasserstoff in ihrer alkalischen Lösung wieder in Rubiacin und dann in Rubiafin verwandelt und bildet größtentheils in Wasser unlösliche Salze.

Rubiacin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ist selbst aus der erhitzten Lösung durch Wasser unverändert fällbar; es wird durch verdünnte Salpetersäure nicht, durch concentrirte unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt; es löst sich in wäßriger Lösung von Ammoniak mit brauner, von kohlensaurem Kali mit blutrother, von Aetzkali mit purpurrother Farbe, wird aus letzter Lösung durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt. Die Lösung des Rubiacins in wäßriger Lösung von Ammoniak wird durch Chlorbarium und Chlorcalcium schmutzig roth gefällt. In einer kochenden weingeistigen Rubiacinlösung färbt sich Thonerdehydrat orangegelb; dasselbe ist dann in Kalilauge leicht mit Purpurfarbe löslich. Weingeistige Bleizuckerlösung fällt aus weingeistiger Rubiacinlösung dunkelrothes Rubiacin-Bleioxyd.

Krapppräparate für Färbereien. Diese bestehen theils aus Krapp, in dem durch einen Gährungsproceß oder durch Behandeln mit Säuren das Glucosid zersetzt und daher die Menge des Farbstoffs vermehrt ist, theils in Extracten des Krapps, welche den Farbstoff in mehr oder weniger reinem Zustande enthalten, theils in den Farbstoffen des Krapps selbst, wie sie nach vorstehenden Angaben erhalten werden; die wichtigsten derselben sind in Folgendem zusammengestellt:

1) Verbesserter Krapp. Man sucht eine Verbesserung des Krapps zuweilen dadurch zu erzielen, daß man ihn vor seiner Verwendung möglichst von seinen schleimigen und zuckrigen Bestandtheilen befreit. Schon im Jahre 1827 hatte v. Kurrer deshalb empfohlen, den Krapp mit Wasser eingeweicht bis zur eintretenden Gährung hinzustellen, dann zu waschen und zu verwenden; allein dieses Verfahren hat wenig Eingang gefunden, weil man der Ansicht war, daß dabei auch der Farbstoff zum Theil zerstört werde. Aber im Jahre 1860 ließ sich Mucklow für England ein Verfahren patentiren, nach dem er die noch nicht zerkleinerten trocknen Krappwurzeln 1 bis 6 Stunden in kaltem Wasser einweicht, dann auspreßt, trocknet und mahlt. Auch hierbei werden die schleimigen und zuckrigen Bestandtheile des Krapps, aber ohne daß eine Gährung eintritt, größtentheils entfernt und der so vorbereitete, von ihm raffinirter Krapp (refined madder) genannte Krapp soll in der That den feinsten gemahlenen Krapp ersetzen, die ungebeizten Stellen des Kattuns wenig einfärben, in der Türkischrothfärberei, oder zum Druck angewendet nur wenig Seife und andere Schönungsmittel erfordern, auch zur Bereitung von Garancin und Krappextract sehr geeignet sein.

Eine ähnliche Verbesserung des Krapps erzielen Pincoffs und Schunck, indem sie ihn, wenn nöthig noch etwas befeuchtet, in ein, innen mit Holz ausgefüttertes metallenes und einen beträchtlichen inneren Druck aushaltendes Gefäß bringen, ihn darin mittelst directen

Feuers ganz allmälig bis 148° erhitzen und bei dieser Temperatur mehrere Stunden lang erhalten; oder, indem sie Krapp auf den durchlöcherten Doppelboden eines starken kupfernen Behälters ausbreiten und darauf eine Zeitlang Wasserdampf einwirken lassen, dessen Spannung 2 Kilogr. auf den Quadrat-Centimeter beträgt. Der so mit gespannten Wasserdämpfen erhitzte Krapp wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser gewaschen, gepreßt und direct verbraucht, oder getrocknet und dann zu einem sehr feinen Pulver gemahlen. In diesem Alizari des Handels (Alizari du commerce) oder Pincoffin genannten Krapppräparate sind keine schleimigen und zuckrigen Stoffe mehr enthalten und wahrscheinlich ist nach Polley durch die Wirkung der Wasserdämpfe das Glucosid des Krapps zerlegt, also die Menge des Farbstoffs vermehrt. Man kann mit derselben färben, ohne daß man nachher Seifenbäder anzuwenden braucht, auch die Zeuge in dem Färbebad andauernd kochen, ohne daß sie bedeutend einfärben. In Manchester und Glasgow färbt man damit die violetten weißbodigen Krappartikel, ferner Violett mit Puce, oder Violett mit Catechubraun.

Nicht allein durch Wasser, sondern auch durch Gährung, oder Behandlung mit verdünnten Säuren hat man den Krapp zu verbessern versucht. Staite läßt frisch gemahlenen Krapp erst 24 Stunden in einer Lösung von 7 Th. Ammoniaklösung (0,88 spec. Gew.) in 1600 Th. Wasser, dann eben so wie alten gemahlenen Krapp direct 30 bis 40 Stunden in einem aus Wasser und Essigsäure bereiteten Bade liegen, bis die Flüssigkeit gallertartig, klar und farblos geworden ist; er wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Kurtz läßt hingegen Krapppulver mit einer aus Malz und Kleie bereiteten Maische anfangs unter Umrühren, dann ruhig stehen, bis Gährung eintritt; dann hemmt er diese durch wiederholtes Umrühren der Mischung während eines Zeitraums von 16 bis 18 Stunden, preßt den Rückstand und läßt ihn nach dem Trocknen mahlen. Er beabsichtigt damit offenbar ein mit

2) Krappblumen (fleurs de garance) übereinstimmendes Präparat zu gewinnen, dessen Bereitung bereits im Jahre 1851 Julian zu Sorgues (Vaucluse) für Frankreich patentirt wurde. Zur Gewinnung dieser doppelt so stark als Krapp färbenden Krappblumen werden 200 Pfd. gemahlener Krapp mit 1130 bis 1180 Pfd. schwach schwefelsäurehaltigem Wasser angerührt; die Mischung bleibt in Filtrirkufen 1 bis 5 oder 6 Tage stehen, je nachdem eine geistige Gährung stattfindet oder nicht; dann wird sie auf ein wollenes Filter gebracht, das 600 Pfd. Krapp halten kann, also nach 3 Operationen gefüllt ist. Die ablaufende Flüssigkeit kann auf Weingeist verarbeitet werden (Bd. I. S. 361), die einen nassen Brei bildenden Krapprückstände aber werden in leinenen Säcken dem Druck einer hydraulischen Presse unterworfen, der Preßkuchen zerbröckelt, bei 50 bis 70° getrocknet, gemahlen und gesiebt. Die zum Wasser zugesetzte Schwefelsäure dient hier theils, um den Kalk des Wassers als Gips auszuscheiden, theils um die Lösung des Farbstoffs im Wasser zu verhindern.

Die Krappblumen geben das schönste und ächtes Violett, Roth und Rosenroth, da sie keine schleimigen, zuckrigen und sonst löslichen Bestandtheile mehr enthalten, die sich sonst mit den Beizen verbinden oder auf sie lösend einwirken.

3) Garancin. Ist mit Schwefelsäure behandelter Krapp. Seine Darstellung wurde zuerst 1828 Robiquet und Colin patentirt. Sie gründet sich auf die Eigenschaft warmer Schwefelsäure, theils das Glucosid im Krapp zu zerlegen und damit seinen Gehalt an Farbstoff zu vermehren ohne ihn zu lösen oder zu zerstören, theils den an Kali und Magnesia gebundenen Farbstoff frei zu machen, die unlöslichen pectinsauren Salze, z. B. pectinsauren Kalk, welche nach Schützenberger den Farbstoff energisch zurückhalten, zu zerlegen, ferner Kalksalze dem Krapp zu entziehen und schleimige stickstoffhaltige Bestandtheile so zu zerstören, daß sie beim Verwenden des Products die Schönheit der damit erzielten Farben nicht mehr beeinträchtigen können. Dabei bildet sich außer Garancin gleichzeitig nach Stenhouse's Untersuchung nicht wenig Furfurol.

Wesentliche Bedingung zur Gewinnung eines brauchbaren Garancins ist die richtige Concentration der zu verwendenden Schwefelsäure. Zu concentrirt zerstört sie weniger den Farbstoff, als daß sie mit anderen Krappbestandtheilen Zersetzungsproducte bildet, die dem Garancin beigemengt bleiben und es zum Färben untauglich machen. Zu sehr verdünnt, zerstört sie nicht vollständig die stickstoffhaltigen Krappbestandtheile. Aber es kommt auch sehr auf die zur Garancingewinnung zu verwendende Krappsorte an. Die Garancinfabrikanten in Avignon verwenden nur im Comitat gewachsenen Krapp; die Elsässer sollen ihrem eigenen Krapp eine Quantität Avignon-Krapp zumischen, um die Farbe des daraus bereiteten Garancins zu erhöhen. Es kommt ferner bei der Garancingewinnung nicht zuletzt auf gewisse, an und für sich zwar unbedeutend erscheinende, aber der Erfahrung gemäß nicht zu vernachlässigende Manipulationen an, welche mit dem Krapp zur Umwandlung in gutes Garancin vorgenommen werden müssen. Aber selbst bei sorgfältigster Beobachtung aller durch die Erfahrung und durch vorläufige Prüfungen gebotenen Vorsichtsmaßregeln gelingt es kaum, daß man im Laufe eines Jahres zwei im Färbevermögen übereinstimmende Sorten Garancin gewinnt. Im Allgemeinen ist das Färbungsvermögen des Garancins 3, selten 4, oft nur 2 bis 2,5 Mal größer, als das des Krapps.

Robiquet und Colin fabricirten zuerst Garancin unter dem Namen Charbon sulfurique in folgender Weise: Es wurde Krapp dreimal nach einander jedes Mal mit 5 bis 6 Th. kaltem Wasser übergossen, etwa 12 Stunden stehen gelassen, dann ausgepreßt, der noch feuchte und zermahlene Preßrückstand in einen mit Blei ausgeschlagenen Bottich gebracht und hier unter stetem Umrühren mit einer noch warmen Mischung von der Hälfte des angewendeten Krapps an Schwefelsäure und mehr oder weniger Wasser übergossen. Nach einiger Zeit wurde die Mischung durch einströmenden Dampf oder über freiem Feuer ½ Stunde lang auf 100° erhitzt, dann mit vielem Wasser vermischt, filtrirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer ablief, und schließlich getrocknet.

Das so dargestellte, zuerst im Jahre 1829 von dem Avignoner Hause Lagier und Thomas in den Handel gebrachte Garancin erfreuete sich anfangs nur geringen Beifalls, hauptsächlich weil es in den Druckereien zu Rouen mit einem sehr kalkreichen Wasser verwendet wurde und der schädliche Einfluß dieser Kalksalze bei Anwendung von Garancin nicht durch die beim gewöhnlichen Krapp eintretende Säurebildung gehoben wurde. Und als nach neuen Versuchen sich 1832 doch die vortheilhafte Verwendung des Garancins herausgestellt hatte, da bot der damalige Geschmack, nur dunkelfarbig bedruckte Zeuge zu tragen, ein Hinderniß seiner Einführung in die Färberei; denn diese ließen sich nicht so vortheilhaft mit Garancin, als mit Krapp darstellen, da ersteres sich mehr als letzterer für helle, scheinende Farbe eignet. Endlich 1835, als der Geschmack des Publicums sich geändert hatte, wurde das Garancin mit so günstigem Erfolge in Gebrauch genommen, daß es schon 1839 in den Hauptfärbereien Rouens selbst im Wesentlichen nach dem Robiquet und Colin patentirten Verfahren dargestellt wurde. Seit jener Zeit ist die Garancinfabrikation bedeutend erweitert, und ist auch das Princip derselben im Wesentlichen dasselbe geblieben, so sind doch verschiedene Modificationen in der Darstellung eingeführt worden.

Schwarz hatte darauf aufmerksam gemacht, daß der Holzstoff des Garancins stets mit Wasser nicht auszuwaschende Schwefelsäure zurückhalte, diese aber in dem warmen Farbebade frei werde und dann dessen Wirkung so sehr modificire, daß die erzeugten Farben den Avivíroperationen nicht widerständen. Einige Fabrikanten setzen daher dem ausgewaschenen Garancin Kreide oder Soda, oder dem letzten Waschwasser ein lösliches Alkali zu, um sicher alle Säuren zu entfernen, und es gelingt dieses gewiß sicher nach einem von W. Mardon angegebenen, ihm für England 1855 patentirten Verfahren: Er bringt Kalk und Salmiak auf den siebartig durchlöcherten und mit Sackleinen bedeckten falschen Boden eines hölzernen Behälters, hängt in dessen oberen Raum einen Einsatz von verzinntem Eisenblech mit durchlöchertem hölzernen Boden, legt auf diesen über ein Tuch ausgebreitet gewöhnliches Garancin, bringt in den untersten Raum des Behälters so viel Wasser, daß ein dort mündendes kupfernes Rohr damit bedeckt ist, und läßt nun nach Verschluß des ganzen Apparats durch dieses Rohr 3 bis 3½ Stunde lang Dampf einströmen; das sich dadurch entwickelnde Ammoniakgas neutralisirt die Säure des Garancins vollständig.

Um das Garancin von Harz und der nach Schützenberger bis zu 16,5 Proc. darin auftretenden Pectinsäure zu befreien, empfahl Higgin, dasselbe mit Lösungen von Alkalien, alkalischen Erden oder solchen Salzen zu kochen, die sich dabei mit Pectinsäure vereinigen. Nach einem ihm 1857 für England patentirten Verfahren wird deshalb eine 5 Ctnr. Krapp entsprechende Quantität Garancin in einer Kufe mit 2000 Pfd. Wasser und einer Lösung von arsenigsaurem Natron eine Stunde lang gekocht, die Mischung nach dem Erkalten aufs Filter gebracht, der Rückstand mit Wasser bis zur Entfernung des arsenigsauren Natrons gewaschen, dann getrocknet und gemahlen. Die Lösung von arsenigsaurem Natron wird durch ½-stündiges Kochen einer wäßrigen Sodalösung mit überschüssiger arseniger Säure gewonnen.

Ein Garancin, welches besonders lebhafte und dauerhafte Farben giebt, wird nach Pincoffs gewonnen, wenn gewaschener Krapp mit einer Seifenauflösung, deren Seifengehalt $^1/_{10}$ Theil des noch nicht gewaschenen Krapps beträgt, eine Stunde lang auf 82° erhitzt, danach die erkaltete und mit Salzsäure sauer gemachte Mischung filtrirt, der Rückstand erst mit heißem, dann mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich in gewöhnlicher Weise in Garancin verwandelt wird. Hierbei scheinen die freiwerdenden Fettsäuren mitzuwirken. Pincoffs und Schunck erhalten ferner ein sehr brauchbares Garancin, wenn sie in den S. 604 beschriebenen Behälter einen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure befeuchteten Krapp mehrere Stunden lang der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf aussetzen, ihn dann mit Wasser auswaschen, trocknen und mahlen.

Eine Verbesserung in der Garancinbereitung hat sich Higgin 1859 für England patentiren lassen, welche darin besteht, daß er das sonst übliche Erwärmen des Krapps mit Säure durch längere Einwirkung derselben bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt, auch concentrirtere Säure auf ihn wirken läßt, als sonst üblich ist. Mit Wasser zu einem dünnen Brei angeriebener Krapp wird erst nach einigem Stehen mit der nöthigen Menge Schwefel- oder Salzsäure gemischt, die Mischung einige Tage unter öfterem Umrühren hingestellt, filtrirt, der Rückstand gewaschen, gepreßt, getrocknet und gemahlen; oder der mit Wasser und Säure vermischte Krapp wird von überschüssiger Flüssigkeit durch Abtropfen und Pressen getrennt und die saure Masse einige Tage vor dem Waschen und Trocknen liegen gelassen. Je nach der angewandten Krappsorte werden 15 bis 25 Proc. vom Gewicht des Krapps von Säure angewendet, und wird der mit Säure behandelte, noch nicht wieder gewaschene Krapp in einem Haufen 3 bis 10 Tage lang liegen gelassen. Dieses Verfahren dient nicht allein zur Umwandlung des Krapps in Garancin, sondern auch zur Verbesserung des gewöhnlichen Garancins.

Statt Schwefelsäure verwendet Higgin bei der Garancinbereitung auch das schon früher von Wagner dazu empfohlene Chlorzink. Vorher mit Wasser eingeweichter und gegohrener Krapp wird mit Chlorzink vermischt, die Mischung einige Stunden hingestellt, dann gepreßt, wobei jedoch so viel Chlorzink darin bleiben muß, daß es leicht durch den Geschmack wahrgenommen werden kann. Darauf wird die Masse in der Wärme getrocknet, nachher mit Wasser übergossen, dem 10 Proc. des in Arbeit genommenen Krapps an Salzsäure oder Schwefelsäure hinzugefügt sind. Nachdem diese Mischung 12 bis 24 Stunden, oder beim Erwärmen 3 bis 4 Stunden gestanden hat, wird das Garancin von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Es werden hierbei 5 bis 10 Proc. vom angewandten Krapp Chlorzink genommen, und wenn der Krapp Kalk

enthält, demselben vor der Vermischung mit Chlorzink etwas Säure hinzugefügt.

Endlich haben sich noch Verdeil und Michel ein eigenthümliches Verfahren zur Garancinbereitung 1859 für England patentiren lassen. Der gemahlene Krapp wird mit Wasser bedeckt, nach 5 bis 6 Stunden allmälig mit gelöschtem Kalk vermischt und die Mischung unter stetem Umrühren in geeigneter Weise der Luft ausgesetzt. Oder es wird durch ein Gebläse 24 bis 36 Stunden oder noch länger Luft in die Mischung getrieben, so daß sie möglichst auf alle Theile der Masse einwirken kann. Die dunkelroth oder violett gewordene Mischung wird darauf mit Schwefelsäure stark angesäuert, dann auf ein Filter gebracht, der Rückstand mit Schwefelsäure (im Verhältniß von 3 Th. auf 10 Th. des in Arbeit genommenen Krapps) und Wasser $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden gekocht, das Ganze filtrirt, die zurückbleibende Krappmasse gut mit Wasser gewaschen, ausgepreßt, in der Wärme getrocknet und gemahlen.

Krapp liefert etwa 40 Proc. seines Gewichts Garancin.

Die bei der Garancinbereitung gebrauchte Schwefelsäure kann zur Darstellung von Glaubersalz verwendet werden; auch lassen sich die Waschwässer vom Krapp vor seiner Behandlung mit Schwefelsäure wegen eines Zuckergehalts zur Gewinnung von Weingeist benutzen.

Garancin ist nach Girardin ein mehr oder weniger braunes Pulver, das kaltes Wasser gelblich, heißes röthlichgelb, verdünnte Mineralsäure grünlich, Essigsäure nach einigen Stunden rothgelb, Ammoniaklösung sogleich roth, dann carmoisinroth, Natronlauge braunroth, Sodalösung weinroth, kalte Alaunlösung sogleich chromroth, kochendes Alaunwasser sogleich dunkelroth, Alkohol von 0,863 spec. Gew. und wasserhaltigen Aether röthlichgelb färbt.

4) Garanceux. So wird das aus schon einmal zum Färben benutztem Krapp, aus den Rückständen der Krappfärbereien bereitete Garancin genannt. Es wurde zu seiner Bereitung zuerst 1843 in England folgendes Verfahren patentirt: Auf den Boden einer neben dem Färbehause gelegenen, ganz mit Ziegelsteinen und ohne Mörtel ausgelegten Grube wird Kies ausgebreitet, über diesen grobes Sackleinen gelegt und auf dieses durch einen Canal der Inhalt des benutzten Farbebades geleitet. Zu gleicher Zeit wird dazu aus einem neben der Grube stehenden Bottich so viel verdünnte Schwefelsäure hinzugegossen, bis die Mischung orange gefärbt erscheint; die Säure fällt den aufgelösten Farbstoff und verhindert den Rückstand, sich zu zersetzen. Sobald die Flüssigkeit dann in der Grube abgezogen ist, wird der Rückstand herausgenommen, ausgepreßt, zerrieben, durchgesiebt, dann das Pulver in bleiernen Behältern mit 5 Th. Vitriolöl mittelst einer bleiernen Gießkanne übergossen und beides mit einem Spaten innig gemischt. Nach dieser Behandlung wird die Masse in ein bleiernes Gefäß gebracht, welches zwei Böden hat, dessen oberer beweglich und durchlöchert ist. Zwischen beide Böden wird 2 Stunden hindurch Wasserdampf geleitet, der durch den durchlöcherten Boden und den auf diesem liegenden Krapp strömt. Dieser wird in eine braunschwarze Masse verwandelt, die nach dem Erkalten bis zur Entfernung aller Säure sorgfältig mit Wasser, oder auch wohl zu diesem Zwecke zuletzt noch mit schwacher Sodalösung gewaschen, schließlich ausgepreßt, getrocknet und gemahlen wird.

Außerdem werden jetzt zur Gewinnung von Garanceux viele derjenigen Operationen mit bereits gebrauchtem, aus den Farbebädern ausgeschiedenem Krapp vorgenommen, welche die Ueberführung des Krapps in Garancin bezwecken. Namentlich wird nach Pincoff's und Schunck's Verfahren durch Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe auf bereits mit Schwefelsäure vermischten Krapprückstand, oder nach Verdeil's und Michel's Verfahren durch Behandeln des Färbebades mit Kalk, Einwirkung der Luft u. s. w. ein Präparat erzielt, das zwar immer nicht die Güte des Garancins hat, aber doch sehr brauchbar ist.

5) Krappextracte. Darunter werden entweder mit gewissen Lösungsmitteln für Krappfarbstoffe dargestellte Krappauszüge in größerer oder geringerer Concentration verstanden, oder auch die aus diesen Auszügen durch andere Stoffe in verschiedener Reinheit ausgeschiedenen Farbstoffe selbst.

Als Colorin bezeichneten Robiquet und Colin einen dunkelgelben unreinen Farbstoff, den sie durch Mischen des weingeistigen und durch Destillation vom größten Theil seines Weingeistes wieder befreiten Krappauszuges mit Wasser fällten. Sein Verbrauch ist jetzt nur sehr beschränkt.

E. Schwarz schlug zur Extraction von Krappblumen oder Garancin Mohnöl vor; allmälig färbte der in siedendes Wasser gegossene Auszug in die Mischung getauchtes, mit Mordants bedrucktes Zeug. Allein ein solcher Auszug wird in der Praxis wenig verwendet, denn nach Schäffer entziehen fette Oele den Krappblumen ihren Farbstoff nicht vollständig und dann dürfte auch die Anwendung eines öligen Auszuges überhaupt schwierig sein. Häufiger wird dem Krapp oder dem Garancin mit Alaunlösung der Farbstoff entzogen, der Auszug direct verwendet oder aus demselben mit einer Säure der freilich unreine Farbstoff niedergeschlagen und benutzt. Johnson empfiehlt, statt der Alaunlösung eine heiße Lösung von 10 Pfd. Alaun, 1,5 Pfd. Schwefelsäure und 120 Pfd. Wasser zur Extraction des Garancins zu verwenden, aus der sich beim Erkalten der Farbstoff in orangefarbigen Flocken abscheidet. Woolbert in Brüssel gewinnt Krappextract, indem er 1 Kilogr. fein gemahlenen Krapp 24 Stunden mit einer Mischung von 1 Kilogr. Ammoniaklösung (0,92 spec. Gew.) und 100 Grm. Weingeist in Berührung läßt, das Ganze dann mit 1 Kilogr. Wasser vermischt, 30 bis 40 Minuten kocht, wieder mit 100 Grm. Weingeist mischt und in einem leinenen Sack die Lösung des Farbstoffs abpreßt. Der im Sack zurückbleibende Krapp kann nochmals auf beschriebene Weise behandelt oder zur Darstellung von Garancin benutzt werden. Ein besonderes Lösungsvermögen für Krappfarbstoff scheint siedender Holzgeist zu besitzen. Gerber und Dollfus erhielten beim Sieden von Krappblumen mit Holzgeist und Verdunsten der Lösung 6,75 Proc. trocknes gelbes Extract, mit siedendem Holzgeist, dem 1 Proc. Schwefelsäure zugemischt war,

hinterher noch 6,65 Proc. etwas weicheres Extract. Diese gemischten Krappextracte hatten das $12\frac{1}{2}$-fache Färbungsvermögen der Krappblumen; die aus 100 Th. Krappblumen gewonnenen Extracte wirkten wie 166 Th. Krappblumen.

Verdeil und Michel erhielten 1857 ein Patent für England auf folgende Darstellung eines Krappextractes: Ganze, in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser aufgeweichte Krappwurzeln werden erst zwischen Walzen zerquetscht, darauf gepreßt, mit einer Soda- oder Potaschelösung von 1,014 bis 1,03 spec. Gew. 48 Stunden oder länger bedeckt stehen gelassen, worauf die den Farbstoff aufgenommen habende Flüssigkeit durch Auspressen von den Wurzeln getrennt wird. Diese können nochmals mit einer halb so concentrirten alkalischen Lösung ausgezogen werden; aus den vereinigten Auszügen aber wird durch Schwefelsäure unreiner Farbstoff niedergeschlagen, dieser gesammelt, mit Weingeist oder Holzgeist gekocht, worin sich reinerer Farbstoff auflöst. Nachdem von der filtrirten Lösung Weingeist oder Holzgeist abdestillirt sind, hinterbleibt der Farbstoff in Form eines dicken Extracts. Gewöhnlich gebeizte Zeuge werden in 1 bis 2 Minuten in der wäßrigen Lösung dieses Extracts gefärbt und der aus seiner Lösung durch Säuren niedergeschlagene Farbstoff kann auch mit einem geeigneten Vehikel gemischt zum Bedrucken der Zeuge benutzt werden.

C. Schwarz benutzt die Löslichkeit des Krappfarbstoffes in concentrirter Schwefelsäure und seine Ausscheidung aus solcher Lösung durch Wasser, um Krapp zu extrahiren. Er läßt 200 Grm. Krappblumen (400 Grm. Krapp entsprechend) $\frac{1}{2}$ Stunde mit 3,5 Kilogr. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,83) stehen, die vorher mit Wasser zu einem spec. Gew. von 1,70 verdünnt war, filtrirt darauf und gießt das orangegelbe Filtrat in 2 Liter Wasser, wodurch der Farbstoff sogleich gefällt wird. Er wird gesammelt, gewaschen und getrocknet, die ablaufende Schwefelsäure aber concentrirt und zu gleichem Zweck wieder verwandt.

Endlich stellt J. Wright Krappfarbstoff nach folgendem ihm für England 1859 patentirten Verfahren dar: Krapp wird mit 5 Th. Wasser oder Kleienwasser einige Zeit hingestellt, dann die Mischung in einem Sack ausgepreßt. Nach einiger Zeit bildet die ausgepreßte Flüssigkeit eine Gallerte und scheidet den Farbstoff in einer festen Form aus, in der er nach dem Waschen mit Wasser sogleich verwendet werden kann. Auch beim Behandeln der Gallerte mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sie den Farbstoff aus, der dann vor seiner Verwendung sorgfältig durch Waschen mit Wasser von Säure befreit werden muß. Doch wird hierdurch dem Krapp der Farbstoff nicht vollständig entzogen. Wird der mit warmem Wasser gestandene, darnach mit Wasser gekochte Krapprückstand mit Kalilauge ausgekocht, so scheidet dieser Auszug beim Mischen mit Schwefelsäure noch mehr Farbstoff aus. Es kann daher der Rückstand noch durch Einwirkung von Wasserdampf für die Färberei brauchbar gemacht oder in Garancin verwandelt werden.

6) Alizarin. Die Darstellung des chemisch reinen Alizarins, wie sie bereits S. 599 beschrieben ist, wird selten zur Gewinnung eines in der Färberei zu verbrauchenden Products nöthig sein. Aber es wird doch Alizarin unter verschiedener Bezeichnung in der Färberei verwendet, das ziemlich rein ist und in folgender Weise zum Theil neben Purpurin u. dgl. erhalten wird.

Azale nennen Gerber und Dollfus einen Farbstoff, den sie beim Erschöpfen von Krappblumen mit siedendem Holzgeist und Mischen des filtrirten Auszugs mit einer gewissen Menge Wasser als gelben Niederschlag erhielten. Er bildet ein lebhaft gelbbraunes Pulver, sublimirt beim Erhitzen in langen, orangerothen Nadeln, löst sich wenig in Wasser mit gelblicher Farbe, die beim Zuleiten von Sauerstoff bräunlich, zuletzt rosenroth wird. Auch in Wasser vertheilt wird es an der Luft erst bräunlich, und giebt dann eine rothe Lösung, die Säuren gelb, Alkalien purpurviolett färben. Es ist nach seinen Eigenschaften im Wesentlichen Alizarin und besitzt das 40-fache Färbevermögen des Krapps. Aus dem mit Holzgeist von Gerber und Dollfus dargestellten Krappextract (S. 610) konnten Plessy und Schützenberger Alizarin in schönen blaßrothen Krystallnadeln sublimiren, dessen Färbevermögen 80 Mal so groß als das der Krappblumen und 40 Mal so groß als das des Garancins war.

Färberalizarin, Alizarine tinctoriale, bezeichnet E. Kopp ein nicht ganz reines Alizarin, das nach Gaultier de Claubry's Bericht durch Behandeln des Garancins mit überhitztem Wasserdampf erhalten wird:

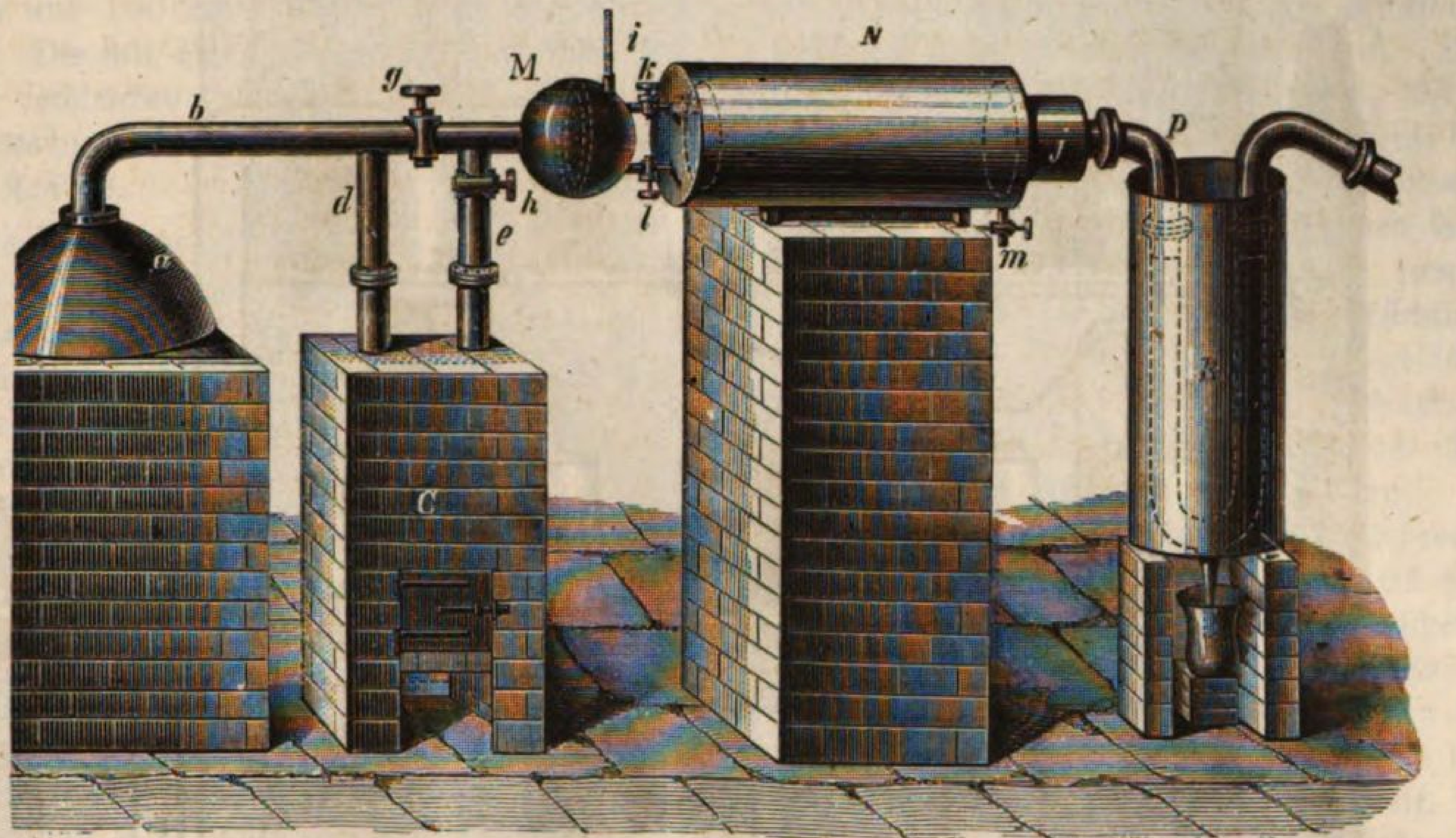
Wenn nach Fig. 574 im Dampfkessel *a* entwickelter Wasserdampf durch das Rohr *b* beim Schließen des Hahns *g* und Oeffnen des Hahns *h* durch die Röhren *d* und *e* in die von Eisen gefertigte Kugel *M* tritt, so kann er im Ofen *C* bis zu einer Temperatur von 300 bis 350° überhitzt werden; tritt er aber durch das Rohr *b* beim Schließen des Hahns *h* und Oeffnen des Hahns *g* in die Kugel *M*, so hat er keine Ueberhitzung erlitten. Je nachdem die Hähne *g* und *h* gleichzeitig und verschieden weit geöffnet sind, wird der Wasserdampf also mehr oder weniger überhitzt in die Kugel *M* treten. Hier muß er durch eine siebartige in der Kugel liegende Querwand treten, damit er gleichmäßig und innig vermischt von der vom Thermometer *i* angezeigten Temperatur durch das mit einem Hahn versehene Rohr *k* in den liegenden kupfernen Cylinder *j* eintreten kann. Dieser ist zwischen zwei Siebböden mit trocknem Garancin in nußgroßen Stücken beschickt, ferner mit einem zweiten Cylinder *N* mantelförmig umgeben, der auch durch das mit einem Hahn versehene Rohr *l* mit der Kugel *M* in Verbindung steht und dazu dient, den Dampf auch rings um den Cylinder *j* circuliren zu lassen; durch das mit Hahn versehene Rohr *m* entweicht der Ueberschuß dieses Dampfes. Die endlich aus dem Cylinder *j* abziehenden Dämpfe und Destillationsproducte treten durch das Rohr *p* in den Kühlapparat *R*, wo sie sich verdichten.

Nachdem der Ofen *C* auf die Temperatur von 350° gebracht ist, beginnt man im Cylinder *N* überhitzten Wasserdampf circuliren zu lassen, dessen Temperatur man nach und nach auf 180° steigert. Dadurch nimmt das im Cylinder *j* enthaltene Garancin bald dieselbe Temperatur an; dann öffnet man den Hahn *k*, welcher

überhitztem Wasserdampf auch in diesem Cylinder Zutritt gestattet. Dann erhöht man die Temperatur des Dampfes auf 200°, steigert sie allmälig auf 220°, hernach auf 230° und gegen Ende der Operation sogar bis auf 240°.

Die Sublimation und Destillation des Alizarins beginnen bei etwa 200°; es entwickelt sich orangegelber Dampf, der sich zu einem Pulver von derselben Farbe namentlich im ersteren Schenkel des Rohres *p* verdichtet, wenn man das Kühlfaß *R* in zwei Theile theilt

Fig. 574.



und der Theil desselben auf etwa 100° erhält, in den der Alizarindampf durch das Rohr *p* zuerst eintritt. In dem anderen vollständig abgekühlten Theil des Kühlfasses verdichtet sich dann der Wasserdampf und das gebildete Wasser fließt in eine unterstehende Flasche ab.

Grünes Alizarin, Alizarine verte. Das von E. Kopp angegebene Verfahren (S. 602), Krapp mit schwacher wäßriger schwefliger Säure zu erschöpfen, die filtrirte Flüssigkeit auf 40 bis 50° zu erhitzen, das Purpurin daraus mit Schwefelsäure abzuscheiden und dann aus dem Filtrat durch Kochen Alizarin darzustellen, wenden Schaaff und Lauth zu Waffelone (Departement Niederrhein) im Großen an. Sie liefern grün gefärbtes Alizarin, welches sie gemischt mit fremden Stoffen als Teig oder Pulver verkaufen, ferner fast reines Purpurin und ein Garancin, aus dem durch schweflige Säure erschöpften Krapp bereitet.

Die getrockneten Krappwurzeln kommen gegen Ende des Herbstes zur Fabrik, werden in horizontale Lagen geschichtet und der jedesmalige Bedarf wird durch Verticalschnitte weggenommen, so daß der Krapp immer von Durchschnittsqualität verbraucht wird. Die im Winter noch getrockneten Wurzeln werden gemahlen, in Fässer verpackt und im Frühjahr beginnt die Darstellung der Farbstoffe.

Die schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel erzeugt, womit die Sohle eines aus Ziegelsteinen aufgeführten horizontalen Canals von 60 Centimeter Länge, 20 Centimeter Breite und 10 Centimeter Höhe beschickt ist. Ein Ende des Canals communicirt mit der Atmosphäre, das andere mündet unter einem kleinen, aus Ziegelsteinen aufgemauerten Thurm, aus dessen oberer Oeffnung ein rechtwinklig gebogenes Rohr von Steinzeug *A B* (Fig. 575) das schwefligsaure Gas in den vertical stehenden, aus Tannenholz ohne eiserne Nägel gefertigten Kasten *C* leitet. In diesem Kasten befinden sich siebartig durchlöcherte Bretter *D*, auf welche durch die mit Thüren verschließbaren Oeffnungen *E* tannene Hobelspäne gebracht sind. Während im Dampfkessel *F* erzeugter Wasserdampf durch das kupferne Rohr *G* und das damit verbundene kupferne Rohr *H* in den Absorptionsapparat strömt, träufelt aus dem Rohr *I* gleichzeitig Wasser durch die Hobelspäne und das mit schwefliger Säure geschwängerte Wasser läuft durch ein zur Aufnahme von Verunreinigungen mit einem Sack *K* versehenes Bleirohr in eine steinerne Cisterne *J* von 22 Hektoliter Inhalt (aus einem einzigen Block von Vogesensandstein gefertigt).

10 Kilogr. Schwefel geben schweflige Säure für 50 Hektoliter Wasser.

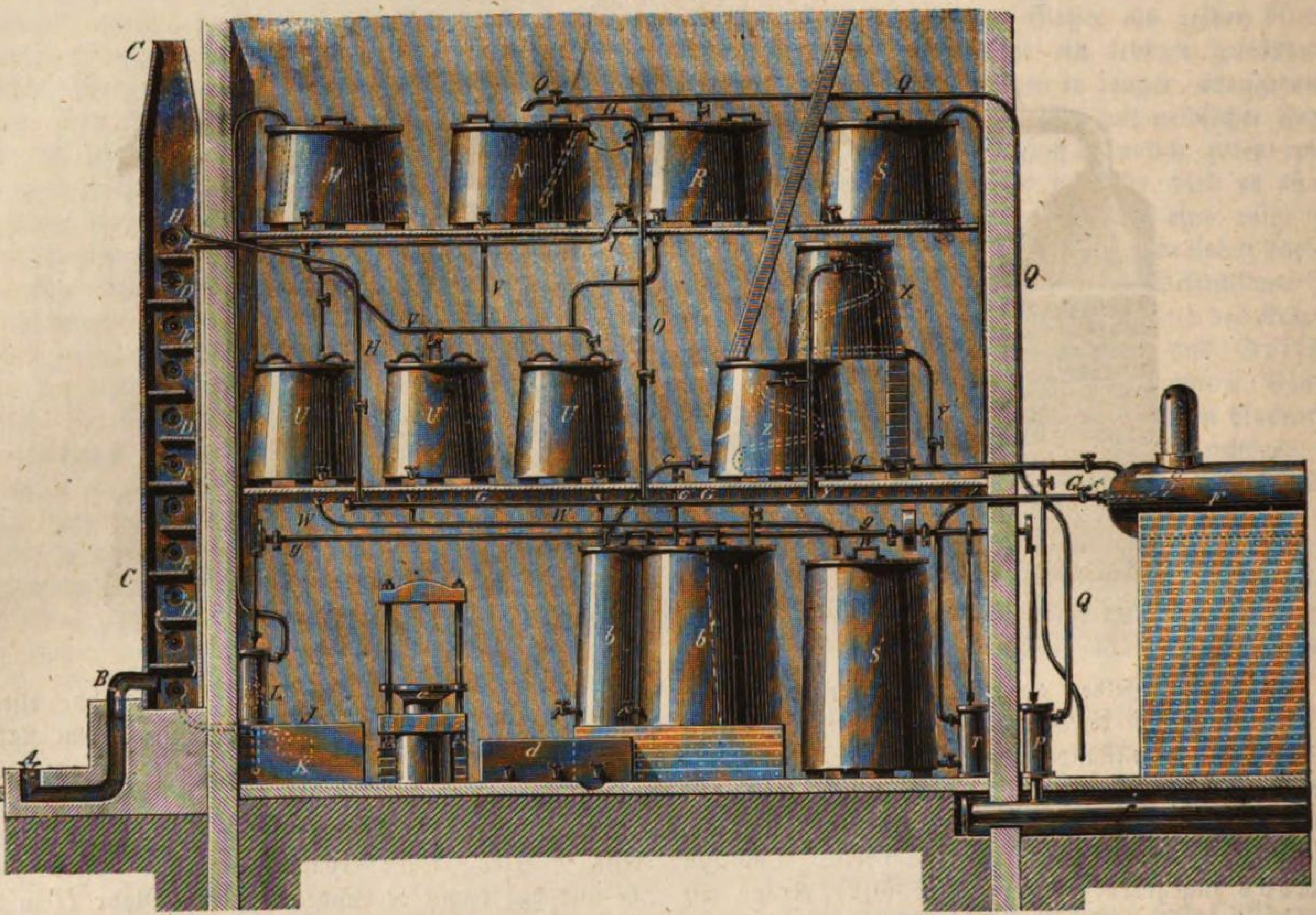
Dieses schwefligsaure Wasser wird mit einer bronzenen, mittelst der Welle *g* getriebenen Pumpe *L* durch ein senkrechtes Bleirohr in den im oberen Stock befindlichen Bottich *M* gebracht. In demselben Stock befindet sich ein Bottich *N*, in dem vom Dampfkessel durch das Rohr *O* kommender Dampf das mittelst der Pumpe *P* aus dem Behälter *f* durch das Rohr *Q* einfließende Wasser erhitzt. Ferner befindet sich in demselben Stock ein Bottich *R*, der auch durch das Rohr *Q* mit kaltem Wasser gespeist wird.

Aus den Bottichen *M*, *N*, *R* wird durch die Röhren *V* schwefligsaures Wasser und das nöthige heiße und kalte Wasser in die im ersten Stock stehenden Marmorbottiche *U*, *U*, *U* geleitet. In diesen sind je 300 Kilogr. gemahlenen Krapps auf mit Wollenzeug überspanntem Doppelboden von Latten ausgebreitet; sie werden hier mit 4000 Liter schwefligsaurem Wasser

übergossen; das Ganze wird umgerührt, 12 Stunden ruhig stehen gelassen, dann aber die Flüssigkeit mittelst am Boden der Macerirbottiche angebrachter Hähne durch die Röhren *W* in das im Erdgeschoß stehende Reservoir *S'* von 90 Hektoliter Inhalt abgelassen. Der macerirte Krapp wird nochmals umgestochen, wieder einige Stunden lang mit 600 bis 700 Liter schwefligsaurem Wasser behandelt und dieser zweite Auszug mit dem ersten in dem Reservoir *S'* vereinigt.

Die Auszüge werden dann mit der Pumpe *T* durch

Fig. 575.



ein senkrecht angebrachtes Rohr in das obere Reservoir *S* gehoben und von da in die für das Purpurin bestimmten Bottiche *X* geleitet. Diese fassen 50 Hektoliter, sind mit mehreren 5, 10, 15 und 20 Centimeter über dem Boden angebrachten Hähnen versehen, enthalten ein kupfernes Schlangenrohr, dessen Eintrittsmündung in halber Höhe des Bottichs, dessen Austrittsmündung aber im Niveau des Bodens sich befindet. Durch das Rohr *Y* tritt Dampf in das Schlangenrohr. Dadurch wird die im Bottich mit 3 Proc. Schwefelsäure von 1,52 spec. Gew. gemischte Macerirflüssigkeit auf 35 bis 40° erwärmt, während der Dampf und condensirtes Wasser aus dem Schlangenrohr durch das Rohr *Y'* wieder in den Dampfkessel zurückgeleitet werden. Nach 12 Stunden hat sich das Purpurin in großen Flocken ausgeschieden und nun wird die darüber stehende klare Flüssigkeit in den unter dem Bottich stehenden Alizarin-Bottich *Z* abgelassen. Auch dieser ist mit einem Schlangenrohr versehen und der durch dasselbe aus Rohr *Y* strömende und durch Rohr *a* wieder in den Dampfkessel tretende Dampf erhitzt seinen Inhalt zum Kochen. Das dabei sich entwickelnde schwefligsaure Gas entweicht durch eine hölzerne Esse *h* nach außen, während sich grünes Alizarin rasch in der kochenden Flüssigkeit absetzt.

Die in den Macerirbottichen zurückgebliebenen Krapprückstände werden schließlich in die Garancinkufen *b* und *b'* gebracht, hier mit der vom grünen Alizarin aus dem Bottich *Z* durch die Röhren *c* und *c'* geleiteten sauren Flüssigkeit übergossen und zum Sieden erhitzt. Das hierbei entstandene Garancin wird dann zuletzt von der sauren Flüssigkeit getrennt, in der hydraulischen Presse *e* gepreßt, gewaschen, getrocknet und gemahlen. Die saure Flüssigkeit wird aber erst weggegossen, nachdem sie beim Stehen im Kühltrog *d* noch etwas braunes Alizarin abgesetzt hat, welches als concentrirtes Extract verkauft wird.

Das erhaltene Purpurin und grüne Alizarin werden auf Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Es werden von 100 Kilogr. Krapp $^2/_3$ Kilogr. schön orangerothes Purpurin, $2^1/_2$ Kilogr. grünes, 0,1 bis 0,15 Kilogr. braunes Alizarin, außerdem 30 bis 32 Kilogr. Garancin gewonnen, welches letztere im Färbevermögen halb so vielem trocknen Garancin (Type de Rouen) entspricht.

Das so gewonnene Purpurin ist in Lösungen der Thonerdesalze und der Alkalien leicht löslich, färbt gebeizte Stoffe weinroth, rosa und schwarz nüancirt, giebt mit schwachen Eisenbeizen dunkel graulich braune, nicht violette Nüancen. Besonders zum Färben von Artikeln mit weißem Grunde und bunten Mustern ist es geeignet.

In Rouen werden Foulards roth und schwarz mit Purpurin und $^2/_3$ bis 3 Th. Sumach gefärbt. Zu rosa und rothen Dampffarben auf Kattun verwendet man mit Vortheil seine Lösung in essigsaurer oder salzsaurer Thonerde; mit Alaun und Weinstein gebeizte Wolle wird mit Purpurin lebhaft carmoisinroth, mit einer Lösung von 60 Th. Zinn und 50 Th. Salmiak in 300 Th. Salpetersäure und 100 Th. Wasser gebeizte Wolle wird roth gefärbt. Die mit Purpurin erzeugten Farben sind im Licht echt, verbleichen aber allmälig in Seifenbädern. Das Färbevermögen des Purpurins ist 10 Mal größer, als das des Krapps.

Das grüne Alizarin, dessen Farbe durch eine Beimischung von Chlorogen bedingt ist, erfordert ein Bad von hoher Temperatur mit $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ weniger Beize als sonst, um rasch und kräftig sowohl Rosa, als Türkischroth, Violett, Braun und Schwarz zu färben. Das Farbebad wird dabei vollständig erschöpft; die Farben widerstehen Seifungen und dem Aviviren, können aber von ungebeizten Stellen der Zeuge leicht schon durch ein einziges Seifenbad entfernt werden. Das Färbevermögen des grünen Alizarins ist 32 bis 36 Mal größer, als das des Krapps.

Gelbes Alizarin, Alizarine jaune. Dem nach E. Kopp's Angaben dargestellten grünen Alizarin ist ein harziger Stoff, Chlorogen, beigemengt. Dieser kann ihm durch Weingeist entzogen werden; es bleiben dann 25 Proc. gelbes Alizarin zurück. Wird ferner die nach E. Kopp's Methode vom Purpurin getrennte Alizarinlösung nicht gekocht, sondern unmittelbar mit Kalkmilch gefällt, so gewinnt man nach Clark einen Kalklack, der nach dem Kochen mit Salzsäure unlösliches gelbes Alizarin hinterläßt.

Werthbestimmung des Krapps. Der Werth des Krapps wird natürlich nach seinem Färbevermögen bestimmt. Die directe Ermittlung desselben ist bei einer Prüfung des Krapps um so mehr nöthig, da es selbst bei ganz unverfälschtem, scheinbar ganz gutem Krapp schwankt; denn der Boden, auf dem die Krappwurzeln gewachsen sind, die Behandlung, welche sie bei der Ernte, beim Trocknen, kurz vor ihrer Zerkleinerung erfahren haben, das Alter, die Aufbewahrung des Krapps, alles dieses kann sein Färbevermögen beeinflussen. Die dazu vorgeschlagenen Methoden bestehen entweder in der Abscheidung des Farbstoffs, oder in vergleichenden Färbeversuchen unter Zugrundelegung von Farbenscalen, und sind alle ziemlich umständlich und zeitraubend.

Robiquet und Colin berechneten zunächst den Gewichtsverlust als Wassergehalt des zu prüfenden Krapps, den er beim Trocknen bei 100° erlitt; sie bestimmten seine in Wasser löslichen Bestandtheile aus dem Gewichtsverlust, den er beim Waschen mit Wasser von 18° erlitt, und kochten dann den in Wasser ungelöst gebliebenen Krapprückstand zweimal jedesmal $^1/_4$ Stunde lang mit einer Lösung von 8 Th. Alaun in 40 Th. Wasser aus: die Menge des in diesem Auszuge durch Schwefelsäure erzeugten Niederschlags gab die Menge des Farbstoffs an. Allein diese Bestimmung des Farbstoffs ist ungenau, da einerseits derselbe in Wasser nicht unlöslich ist, andererseits derselbe dem Krapp durch Alaunlösung nicht vollständig entzogen werden kann.

Meillet verfährt ähnlich, nur in größerem Maßstabe: 50 Pfd. Wasser werden auf 65° erwärmt, darin $4^1/_2$ Pfd. Alaun gelöst und 22 Pfd. des zu prüfenden Krapps hinzugeschüttet. Die Mischung wird allmälig zum Sieden erhitzt, wenigstens eine halbe Stunde gekocht, dann ausgepreßt und mit dem Rückstande dieselbe Operation noch dreimal vorgenommen. Die vereinigten filtrirten Auszüge werden mit $1^1/_4$ Pfd. Schwefelsäure unter Umrühren vermischt, der beim Erkalten der Mischung sich in rothen Flocken abscheidende Niederschlag noch feucht mit seinem $1^1/_2$-fachen Gewicht Potasche in 12 bis 15 Th. Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und aus dieser Lösung durch vorsichtiges Neutralisiren mit Schwefelsäure der Farbstoff gefällt. Er wird mit Wasser abgespült, vorsichtig getrocknet und gewogen: reiner Avignon-Krapp soll nach Meillet in dieser Weise $2^1/_2$ Proc. Farbstoff liefern.

Labillardière bestimmt das Färbevermögen des Krapps mit einem Colorimeter. Es besteht dieses Instrument aus zwei vollkommen cylindrischen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhren von $^1/_2$ Zoll Weite und 13 bis 14 Zoll Länge, die aus demselben Glase angefertigt sein und gleiche Wandstärken haben müssen. Die Röhren sind in zwei gleiche Theile getheilt, deren oberer in 100 Th. graduirt ist; sie stehen neben einander in einem Kästchen, das innen schwarz gefärbt ist und in dessen beiden Seitenwände, den Röhren gerade gegenüber, zwei dem Durchmesser der Röhren entsprechende Einschnitte gemacht sind. Man bestimmt den Wassergehalt von anerkannt gutem und von dem zu prüfenden Krapp aus dem Gewichtsverlust, den sie beim Trocknen bei 100° erleiden; erschöpft ferner von jeder Sorte 25 Grm. 4 Mal nach einander mit je 250 Grm. Wasser von 17° und berechnet daraus ihre in Wasser löslichen Bestandtheile. Von jeder Sorte des so ausgezogenen Krapps werden dann 5 Grm. dreimal nach einander $^1/_4$ Stunde lang mit einer Lösung von 6 Th. Alaun in 40 Th. Wasser ausgekocht, die erhaltenen vereinigten Auszüge jeder Sorte filtrirt und von diesen jede Röhre des Colorimeters zur Hälfte, bis zur beginnenden Graduirung, gefüllt: ist die Intensität der Farbe beider Flüssigkeiten gleich, so ist auch das Färbevermögen beider Krappsorten gleich; ist eine dunkler als die andere gefärbt, so wird Wasser hinzugefügt, bis beide völlig gleich erscheinen, und es weisen die Graduirungen der Röhren an, um wie viel Procent die eine Sorte die andere an Güte übertrifft.

Eine ähnliche Prüfung des Krapps auf sein Färbevermögen empfiehlt Hannes in Wesel. Von einem feingepulverten reinen Krapp (A) und dem zu prüfenden fein gepulverten Krapp (B) wird erst der Wassergehalt durch Trocknen derselben bei 100° ermittelt, dann von jeder Sorte

0,1 Grm. mit 2,3 Grm. Kalilauge von 1,335 spec. Gew. und 10 C.-C. destillirtem Wasser,

0,1 Grm. mit 2,3 Grm. Potaschelösung von 1,335 spec. Gew. und 10 C.-C. destillirtem Wasser, und

0,1 Grm. mit 2,3 Grm. Ammoniaklösung von 0,96 spec. Gew. und 10 C.-C. destillirtem Wasser

in verschlossenen Gläsern unter öfterem Umschütteln bei etwa 15 bis 19° 12 Stunden lang stehen gelassen, dann jede Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis auf 300 C.-C gebracht und die filtrirten Flüssigkeiten in zwei Büretten (in C.-C. getheilte Glasröhren) auf die Intensität ihrer Farbe geprüft.

Berechnung:

2,42 Grm. Krapp A blieben beim Trocknen 2,11 Grm.
3,10 „ „ B „ „ „ 2,25 „

15 C.-C. Filtrat von mit kohlensaurem Kali behandeltem Krapp A mußten noch mit 10 C.-C. destillirtem Wasser vermischt werden, um gleiche Farbennüance zu erhalten, wie 15 C.-C. Filtrat von ebenfalls mit kohlensaurem Kali behandeltem Krapp B. Bei der Behandlung mit Kali bedurften die 15 C.-C. von Krapp A 9,8 C.-C. Wasser zur Verdünnung, bei der Behandlung mit Ammoniaklösung dagegen 9,6 C.-C.

Mittel aus den drei Versuchen ergab $\frac{45 + 29,4}{3}$ $= 24,8$. Der Werth des Krapps A ist daher 24,8, derjenige des Krapps B 15 bei gleichen Gewichten ohne Rücksicht auf den Wassergehalt. Berücksichtigt man diesen nach den gefundenen Werthen, so ergiebt sich für

Krapp A:

$$\frac{2,11 \times 100}{2,42} = 87,23; \quad \frac{87,23 \times 24,8}{100} = 21,633.$$

Krapp B:

$$\frac{2,25 \times 100}{3,10} = 72,58; \quad \frac{72,58 \times 15}{100} = 10,887.$$

Das Färbevermögen von Krapp A = 21,633, das von Krapp B = 10,887; oder der geprüfte Krapp ist nur halb so gut wie reiner Krapp.

Aber alle solche auf Unterscheidung und Vergleichung von Farbennüancen beruhenden Prüfungen des Krapps geben unsichere Resultate, wenn dem Krapp organische, ebenfalls färbende Substanzen, z. B. Farbehölzer, Rinden u. dgl. beigemischt sind. In diesem Falle färbt Girardin 2 bis 3 Quadratzoll große, mit verschiedenen Beizen präparirte Stückchen Baumwollenzeug mit je 1 bis 15 Grm. Krapp von vorzüglicher Güte, indem er Zeug und Krapp zusammen in 1 Pfd. Wasser von 38 bis 40° bringt, das Wasser ganz allmälig erwärmt, so daß es erst nach $1\frac{1}{2}$ Stunden bis 75° erwärmt ist, es dann zum Sieden erhitzt und nach halbstündigem Sieden das herausgenommene Zeug mit kaltem Wasser abwäscht und trocknet. Hierauf zerschneidet er das Zeug in zwei gleiche Theile, verwahrt den einen, digerirt aber den anderen ½ Stunde lang bei 42° in 3 Pfd. Wasser, das 2,5 Grm. Seife enthält. Darauf bringt er das mit Wasser gewaschene Gewebe in eine Lösung, die auf dieselbe Menge Wasser 1 Grm. Zinnsalz enthält, kocht es darin 1 Stunde lang und spült es dann vor dem Trocknen noch mit Wasser ab.

Nachdem man so Farbescalen von jeder Beize erhalten hat, deren Grade einer bekannten Menge Krapp entsprechen, braucht man nur ein Stück gebeiztes Zeug mit einer gewissen Menge des zu untersuchenden Krapps ebenso zu behandeln, um seinen Werth im Vergleich zu dem bestimmen zu können, mit dem die Scala angefertigt war.

Um eine Verfälschung des Krapps mit Farbehölzern zu erkennen, die mit Thonerde und Eisenoxyd farbige Verbindungen geben, wie Brasilienholz, Campecheholz, Gelbholz u. dgl., empfiehlt Pernod ein 10 bis 15 Quadrat-Centimeter großes Blatt weißes Papier eine Minute lang in eine mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Lösung von 10 Th. Zinn in 25 Th. Salpetersäure und 55 Th. Salzsäure zu tauchen, es auf eine Glasplatte oder einen Teller zu legen und sodann 1 bis 2 Grm. des zu untersuchenden Krapps mittelst eines Siebes darüber auszustreuen. Nach einer halben Stunde werden alle Stellen des Papiers, die von den Theilen des Farbeholzes eingenommen sind, folgende Färbungen zeigen: bei Brasilienholz carmoisinrothe Punkte, bei Campecheholz violette Flecken, bei Gelbholz gelbe Färbung, während die nur mit Krapp bedeckten Stellen schwach gelb erscheinen.

Eine Verfälschung des Krapps mit Farbehölzern, die mit Thonerde keine farbigen, wegen ihres Gerbsäuregehalts aber mit Eisenoxyd schwarze Verbindungen eingehen, erkennt Pernod folgendermaßen: Er taucht ein Blatt weißes Papier in eine wäßrige Lösung von zum Theil in Oxydsalz übergegangenem Eisenvitriol, übergießt es nach vollständigem Trocknen mit etwas Alkohol von 87 bis 88°, legt das gleichmäßig befeuchtete Papier auf eine Glasplatte und überpudert es mittelst eines feinen Siebes mit einer sehr kleinen Menge des zu untersuchenden Krapps. Schon nach einer Viertelstunde werden alle mit den fremden Substanzen in Berührung gewesenen Stellen des Papiers schwarzblau erscheinen, während Krapp allein dasselbe nur hellbraun färbt. Der Zusatz von Weingeist bei dieser Reaction ist nöthig, damit er das Harz auflöse, welches in den Farbehölzern vorkommend nicht selten ihre Gerbsäure so einhüllt, daß sie die schwarzblaue Färbung auf dem Papier gar nicht hervorbringt.

Andere vegetabilische Substanzen, welche zuweilen zur Verfälschung des Krapps dienen und nicht allein sein Färbevermögen verringern, sondern auch die mit ihm sonst zu erzielenden Farbentöne verschlechtern, sind Mandelschalen, Kleie, Sägespäne von Fichten-, Mahagoni- und Weidenholz, Zuckerrüben, Javarinde u. a. m.; sie können zuweilen durch mikroskopische Untersuchung erkannt werden.

Mineralische Substanzen, die nicht selten zur Verfälschung des Krapps dienen, sind Ziegelmehl, rother und gelber Ocker, Sand, Thon, Lehm u. a. m. Damit verfälschter Krapp knirscht zwischen den Zähnen, scheidet diese fremden Stoffe beim Schlämmen mit Wasser ab und hinterläßt beim Verbrennen in einem Platintiegel mehr Asche, als reiner Krapp. Im Allgemeinen kann Krapp als rein gelten, wenn er nicht mehr als 6 bis 8 Proc. Asche giebt; denn nach Girardin und Labillardière giebt Krapp frei von Epidermis 5, Provencer Lizari von äußerer Rinde befreit 8,8, nach Schlumberger Elsässer Lizari nach dem Waschen mit Wasser 7,2, Avignoner Lizari ebenso behandelt 8,76, nach Chevreul Lizari der Levante

9,8, nach Schützenberger aber Avignon-Krapp 13,63, Krappblumen 12,63, Garancin 17,75 Proc. Asche.

Aber alle diese Beimischungen, sowohl vegetabilischer als mineralischer Natur, werden indirect durch die Bestimmung des Färbevermögens eines Krapps erkannt.

Munjeet, Manjeet, Ostindischer Krapp. Ist der Wurzelstock oder ein anderer Theil des Mongister, Majesto oder Munjiit, Rubia Munjista *Roxb.*, einer in Ostindien, besonders in Nepaul und den hochgelegenen Landschaften in der Nähe von Natpore und Purneah wachsenden Rubiacee. Es kommt gemahlen im Handel vor und bildet ein rothes, trockenes, an der Luft nicht feucht werdendes faseriges Pulver, das im Faß nicht zusammenbackt. Aber es wird auch von Kalkutta nach England in 2 Pfd. wiegenden, 1 bis 1 1/2 Fuß langen, mit Schilf umschnürten Bündeln ungemahlen exportirt; dann bildet es 4 bis 6 Fuß lange, zusammengelegte, gerade, gegliederte, außen aschgrau aussehende, den Hanfstengeln ähnliche Stengel, an denen hier und da ein Blättchen oder eine Wurzel sitzt. Vielleicht geben Stengel und Wurzelstock, von denen ersterer mehr als letzterer Farbstoff enthalten soll, das in Ostindien viel zum Färben benutzte Munjeet.

Munjeet sollte nach Runge die Bestandtheile des Krapps enthalten; nach Stenhouse's neueren Untersuchungen enthält es aber kein Alizarin, dagegen Purpurin und einen eigenthümlichen Farbstoff, Munjistin.

Dieses in beträchtlicher Menge im Munjeet vorkommende Munjistin stellt Stenhouse neben Purpurin in folgender Weise dar: 1 Pfd. Munjeet wird 5 bis 6 Mal nach einander mit je einer Lösung von 2 Pfd. schwefelsaurer Thonerde in 16 Pfd. Wasser 4 bis 5 Stunden lang gekocht, die erhaltene rothe Lösung filtrirt, stark mit Salzsäure angesäuert, der dadurch entstandene rothe Niederschlag nach 12 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und mit siedendem Schwefelkohlenstoff extrahirt, der Purpurin und Munjistin unter Zurücklassung eines dunkelgefärbten Harzes löst. Beim Abdestilliren vom überschüssigen Schwefelkohlenstoff hinterläßt die Lösung ein hellrothes Extract. Es wird wiederholt mit siedendem, etwas Essigsäure enthaltendem Wasser behandelt, welches Purpurin ungelöst läßt, Munjistin aber löst. Letzteres wird aus der Lösung durch Salz- oder Schwefelsäure in großen gelben Flocken ausgeschieden, gesammelt, etwas mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und in mit Salzsäure schwach angesäuertem Weingeist gelöst, um jede Spur Thonerde davon zu entfernen. Nachdem von dieser Lösung 3/4 Th. Weingeist abdestillirt sind, krystallisirt das Munjistin aus der Lösung aus. Es wird durch 2- bis 3-maliges Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten.

Munjistin krystallisirt aus Weingeist in goldgelben, stark glänzenden Blättchen, die beim Erhitzen im Glasrohr schmelzen, bei sehr vorsichtigem Erhitzen in goldgelben Schuppen und breiten flachen Nadeln sublimiren. Löst sich wenig in kaltem, reichlich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Weingeist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_6O_6$; es unterscheidet sich also nur im Kohlenstoffgehalt von Alizarin und Purpurin:

$$\text{Alizarin} = C_{20}H_6O_6,$$
$$\text{Purpurin} = C_{18}H_6O_6,$$
$$\text{Munjistin} = C_{16}H_6O_6.$$

Munjistin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit helloranger Farbe, wird aus der Lösung durch Wasser scheinbar unverändert wieder abgeschieden; giebt beim Erhitzen mit mäßig concentrirter Salpetersäure Oxalsäure und Phtalsäure; löst sich in Aetznatronlauge mit carmoisinrother, in Sodalösung mit hellrother, in Ammoniaklösung mit rother, schwach bräunlicher Farbe. Seine wäßrige Lösung giebt beim Kochen mit Thonerdehydrat einen hell orangerothen Lack, der in überschüssiger Natronlauge sich mit schön carmoisinrother Farbe löst und mit Bleizuckerlösung einen tief orangefarbenen Lack giebt, dessen Farbe bei geringem Ueberschuß des Fällungsmittels scharlach wird und der Purpurin-Bleiverbindung analog zusammengesetzt ist.

Das Munjistin zeigt demnach große Aehnlichkeit mit Schunck's Rubiacin, ist aber keineswegs damit identisch.

Es färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge hell orange, mit Eisenbeize bräunlich purpurn und mit Türkischrothbeize tief orange; die Farben sind echt, auch in Seifen- und Kleienbädern.

Das mit Munjeet dargestellte Garancin besitzt nach Stenhouse nur etwa halb so großes Färbevermögen wie Krapp-Garancin; aber während von diesem 30 bis 32 Proc. des Krapps erhalten werden, liefert Munjeet 52 bis 55 Proc. — Munjeet liefert lebhaftere, aber nicht so dauerhafte Farben als Krapp. Dann ist auch sein Färbevermögen geringer, als das des Krapps: obgleich der wirkliche Gehalt an Farbstoff in beiden gleich ist, so wirken doch die verhältnißmäßig schwachen Farbstoffe des Munjeets weniger, als die des Krapps.

Sooranjee. Ist die zuerst in Glasgow von Indien aus importirte Wurzel von Morinda citrifolia. Sie erscheint in 1/8 bis 1/2 Zoll dicken, 1 bis 4 Zoll langen, außen graubraunen, innen gelben bis braunrothen Wurzelstücken, deren Rinde bei den dünneren Stücken einen verhältnißmäßig großen, bei den dickeren einen geringeren Theil ausmacht. Die braunrothe Farbe ist namentlich auf die Rinde beschränkt, welche sich leicht ablösen läßt, innen silberglänzend erscheint; das hellgelbliche Holz wird durch Alkalien dunkelroth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser erhält man aus der Rinde einen weingelben, mit Weingeist einen dunkelrothen Auszug.

Sooranjee wird seit langer Zeit in Ostindien zum Färben benutzt, und zwar nach Hunter in folgender Weise: In einer Emulsion von Sesamöl und Sodalauge eingeweichtes Zeug wird nach dem Spülen und Trocknen mit einer Infusion der Frucht von Terminalia chebula behandelt und 4 bis 5 Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt. Gepulvertes Sooranjee wird dann mit Sesamöl zusammengerieben, mit den Blumen von Lythrum fruticosum gemischt, das Gemenge mit dem präparirten Zeug in eine große Menge Wasser gebracht, über gelindem Feuer 3 Stunden lang erwärmt und

dann noch einige Zeit gekocht. Dabei wird das Zeug weniger schön als dauerhaft roth gefärbt.

Die färbende Wirkung des Sooranjee wird durch einen darin enthaltenen Farbstoff bedingt, den Anderson Morindin nennt und folgendermaßen darstellte: Die Wurzelrinde wird wiederholt mit 6 Th. Weingeist ausgekocht und der Auszug heiß filtrirt; es scheidet sich beim Erkalten desselben ein brauner, flockiger Niederschlag ab, der aus Morindin und etwas rothem Farbstoff, aus den letzten Abkochungen der Rinde aber aus immer reinerem Morindin besteht. Dieses wird durch Umkrystallisiren aus 50-procentigem Weingeist und dann aus schwach mit Salzsäure angesäuertem Weingeist rein erhalten.

Morindin bildet kleine concentrisch vereinigte Nadeln, die eine schwefelgelbe, seidenglänzende Masse bilden, sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{15}O_{15}$ (?). Es ist in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe löslich, kann aus der Lösung schon nach kurzer Zeit nicht mehr unverändert ausgeschieden werden; in Alkalilösung löst es sich mit orangerother Farbe. Seine wäßrige Lösung wird durch Baryt-, Strontian- und Kalklösung roth, durch Bleiessig carmoisinroth, durch Eisenchlorid und Ammoniak braun, durch Alaunlösung röthlich gefällt. — Morindin schmilzt beim Erhitzen im Glasrohr, kommt ins Kochen und die sich entwickelnden orangerothen Dämpfe verdichten sich zu einem in rothen Nadeln sublimirenden Körper, dem Morindon. Letzteres soll nach Rochleder mit dem Alizarin (S. 599), das Morindin mit der Ruberythrinsäure (S. 598) identisch sein.

Der Farbstoff des Sooranjee verbindet sich nicht mit den gewöhnlichen Beizen; die für die Türkischrothfärbereien gebeizten Zeuge werden jedoch durch Sooranjee nicht gerade schön, aber dauerhaft rothbraun gefärbt.

2) Farbehölzer und Rinden. — Blauholz, Campecheholz. Das von Rinde und Splint befreite Stammholz des Blutholzbaumes, Haematoxylon Campechianum, einer an der Campeche-Bai, auf der Halbinsel Yucatan und einigen westindischen Inseln wildwachsenden und angebauten Cäsalpinee. Das in 30 bis 100 Pfd. schweren Stücken vorkommende hochrothe Holz ist sehr hart und dicht, riecht schwach veilchenartig, schmeckt süßlich, zugleich zusammenziehend bitter, hat ein specifisches Gewicht von 0,913 bis 1,057. Nach dem Orte seiner Gewinnung wird im Handel unterschieden:

Campecheholz, von der Campeche-Bai, ist das beste, kommt in großen, dicken Scheiten vor, die dunkelbraunroth, außen oft schwarz, innen orangeroth sind; sie sind gewöhnlich an einem Ende spitzig zugehackt, am anderen abgesägt (spanischer Schnitt);

Honduras-Blauholz, von der britischen Colonie Honduras im Staate Yucatan und dem Staate Honduras, erscheint in weniger großen Stücken als das vorige, ist auch leichter, weniger lebhaft dunkelroth; die Stücke sind an beiden Enden abgesägt (englischer Schnitt);

Jamaica-Blauholz, von Jamaica, dem vorigen gleichwerthig, erscheint meistens in fehlerhaften, unansehnlichen, matt hellbraunen Stücken (englischer Schnitt);

Domingo-Blauholz, von Domingo und Hayti, ist das schlechteste, von matter Farbe.

Blauholz wird auch gemahlen und geraspelt in den Handel gebracht. Um das Verstäuben beim Vermahlen zu verhüten, wird das Holz gewöhnlich mit Wasser befeuchtet: es erscheint dann lebhaft roth gefärbt, wird aber mit der Zeit matter. Oder es wird mit Kalkwasser benetzt, um seine Farbe zu verschönern; aber dadurch wird sein Werth für die Färbereien sehr beeinträchtigt.

Von den Bestandtheilen des Blauholzes ist der wichtigste sein Farbstoff, der 1811 daraus von Chevreul abgeschieden und Hämatoxylin genannt wurde; außerdem hat er darin gefunden eine fette und harzige Substanz, flüchtiges Oel, Gerbstoff, Holzfaser, verschiedene Salze der Essigsäure, oxalsauren Kalk, Chlorkalium, phosphorsauren und schwefelsauren Kalk, Thonerde, Eisen- und Spuren von Manganoxyd und Kieselsäure. Die Bestandtheile des Holzes wechseln aber je nach dem Boden, auf dem es gewachsen ist.

Zur Darstellung von Hämatoxylin digerirte Chevreul gemahlenes Blauholz einige Stunden mit Wasser von 50 bis 55°, verdunstete die filtrirte Lösung zur Trockne, erschöpfte den Rückstand mit starkem Weingeist, destillirte vom Auszuge den Weingeist ab, mischte die zurückbleibende Lösung mit etwas Wasser und ließ aus dieser den Farbstoff auskrystallisiren. Erdmann lehrte später Hämatoxylin aus dem käuflichen Blauholzextract darstellen. Dieses wird gepulvert, mit Sand gemengt und wiederholt mit wasserhaltigem Aether übergossen, so daß von diesem das 5- bis 6-fache Volum in einigen Tagen verbraucht ist. Von der Aetherlösung wird der Aether abdestillirt, der zurückbleibende Syrup mit Wasser gemischt und lose bedeckt hingestellt: die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, gepreßt und durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder nach Hesse aus Wasser, dem etwas schwefligsaures Ammoniak oder Natron zugesetzt ist, gereinigt.

Hämatoxylin bildet farblose rhombische Krystalle, theils mit 6, theils mit 2 At. Krystallwasser; erstere verwittern an der Luft, schmelzen bei 100 bis 120° in ihrem Krystallwasser und verkohlen bei stärkerem Erhitzen; letztere verwittern nicht. Es schmeckt süß, löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, auch in Weingeist und Aether. Seine Lösung lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts.

Seine Zusammensetzung entspricht nach Hesse der Formel $C_{32}H_{14}O_{12} . 6HO$ und $C_{32}H_{14}O_{12} . 2HO$.

Hämatoxylin löst sich leichter in Boraxlösung, als in Wasser; in warmer Boraxlösung löst sich so viel, daß sie syrupdick wird; sie hat dann ihre alkalische Reaction verloren, reagirt neutral oder schwach sauer, schillert bläulich, scheidet beim Mischen mit Weingeist oder Weingeist und Aether keinen Borax, beim Abdampfen keine Hämatoxylinkrystalle aus. Aber Säuren fällen aus solcher Lösung das mit 2 At. Wasser krystallisirende Hämatoxylin, einige Salzlösungen, wie die von Koch-

salz, Salmiak u. a., amorphes Hämatoxylin, dessen Lösung in kochendem Wasser mit einem Tropfen Salzsäure vermischt das mit 2 At. Wasser krystallisirende Hämatoxylin ausscheidet. Ueberhaupt geht das Hämatoxylin in gewisse basisch reagirende Flüssigkeiten als amorphes über, wird aber aus der Lösung durch Säuren wieder krystallinisch ausgeschieden.

Kochende Salzsäure oder Kalilauge zersetzen Hämatoxylin nicht; Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe. Seine wäßrige Lösung wird durch Hefe bei 30°, ebenso durch Emulsin bei 45° nicht zersetzt; es ist also kein Glucosid; sie giebt mit Barytwasser, Bleizuckerlösung und Bleiessig weiße, mit Kupfersalzlösung grünlich graue, an der Luft blau werdende Niederschläge; sie wird durch Zinnchlorür rosenroth gefällt, reducirt Gold- und Silberlösung, auch eine alkalische Kupferlösung, färbt Alaunlösung roth. Aus der mit überschüssiger Natronlauge vermischten Hämatoxylinlösung fällt aber nach Mathieu-Plessy eine Lösung von Thonerde in Natronlauge sogleich eine Pigment-Thonerde, die in Natronlauge ganz unlöslich ist; er empfiehlt Thonerdenatron als Reagens auf Hämatoxylin, indem kein anderer Farbstoff in alkalischer Lösung damit einen Niederschlag giebt. Allein auch Ammoniak ist ein empfindliches Reagens auf Hämatoxylin; denn selbst die verdünnteste Lösung desselben wird durch Ammoniak roth gefärbt. Hämatoxylin löst sich, auch bei Luftabschluß, in wäßriger Ammoniaklösung mit purpurrother Farbe, die bei Luftzutritt unter Sauerstoffaufnahme immer dunkler roth wird und mit Essigsäure braunrothes Hämateïn, oder wenn die Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak verdunstet wird, violett schwarze Krystalle von Hämatein-Ammoniak liefert:

$$\underbrace{C_{32}H_{14}O_{12}}_{\text{Hämatoxylin.}} + NH_3 + O_2 = \underbrace{C_{32}H_9(NH_4)O_{10}}_{\text{Hämatein-Ammoniak.}} + 4(HO).$$

$$\underbrace{C_{32}H_9(NH_4)O_{10}}_{\text{Hämatein-Ammoniak.}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} = \underbrace{C_{32}H_{10}O_{10}}_{\text{Hämatein.}} + C_4\underbrace{H_3NH_4O_4}_{\text{Essigsaures Ammoniak.}}.$$

Das Hämatein ist wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, auch in Weingeist, aber wenig in Aether löslich; giebt mit Kalilauge blaue, an der Luft braun werdende, mit Ammoniaklösung purpurrothe Lösungen. Seine wäßrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zwar entfärbt, aber es geht dabei nicht in Hämatoxylin über. Seine Zusammensetzung entspricht nach Hesse bei 130° der Formel $C_{32}H_{10}O_{10}$.

Das Hämatein-Ammoniak giebt mit Wasser purpurrothe, mit Weingeist braunrothe Lösung, diese mit den meisten Metallsalzen blaue Niederschläge. Seine Zusammensetzung ist nach Hesse $C_{32}H_9(NH_4)O_{10}$. 8 HO. Es verliert beim Erhitzen auf 130° alles Ammoniak und Wasser unter Zurücklassung von Hämatein.

Zum Blau- und Violett-Färben findet Blauholz schon seit Anfang des 16. Jahrhunderts Verwendung. Während Spaniens Herrschaft in Mexico 1520 bis 1821 durfte Blauholz nur mit Erlaubniß des Generalgouverneurs, und dann nur auf einer bestimmten Hügelkette an den Ufern des Flusses Champeton geschlagen werden; die Spanier brachten es daher anfangs ausschließlich in den Handel. Als aber englische Colonien nach und nach in der Provinz Yucatan angelegt wurden, wo sich Blauholzwaldungen bis ans Meer erstreckten, als ferner die Ansiedler einen bedeutenden Schleichhandel mit Mexico und Yucatan betrieben, auch die Engländer 1715 Blauholzbäume nach der den Spaniern 1655 entrissenen Insel Jamaica verpflanzten und dort mit Erfolg ihren Anbau cultivirten, da ging der Blauholzhandel in die Hände der Engländer über. Bald nach der Thronbesteigung Elisabeth's kam Blauholz nach England; es wurde freilich seine Verwendung zum Färben durch Parlamentsacte bald verboten, weil man die damit erzeugte Farbe nicht für schön und haltbar hielt; allein trotz des Verbotes wurde damit in England so viel gefärbt, daß Carl II. das 100 Jahre bestandene Verbot seiner Verwendung in der Färberei wieder aufheben konnte, in der Ueberzeugung, daß die englischen Färber den Farbstoff des Holzes so dauerhaft zu machen gelernt hätten, wie den irgend eines anderen Farbholzes. Gegenwärtig wird es viel zum Blau-, Schwarz- und Grünfärben auf Wolle, Baumwolle und Seide verwendet. Die präparirten Zeuge werden mit Wasser und dem geraspelten Holz, oder in der wäßrigen dunkelrothen Abkochung desselben gekocht. Wenn geraspeltes Blauholz vor seiner Verwendung mit 40 bis 70 Proc. Wasser angefeuchtet 6 bis 8 Wochen lang hingelegt ist, so soll es nach Dannenberger beim Färben so viel leisten, als ein gleiches Gewicht, selbst als eine um $^1/_6$ größere Menge geraspeltes Holz des gewöhnlichen Trockenheitsgrades. Schlesinger glaubt, dabei werde unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft der Farbstoff des Holzes oxydirt und der Wasserzusatz begünstige die Absorption dieses Gases. Denn frisch geraspeltes, trocknes Blauholz färbt sich zwar an der Luft roth, aber ungleich langsamer, als mit Wasser befeuchtetes; es giebt im Verdrängungsapparat mit kaltem Wasser behandelt einen gelblichrothen Auszug und wird sehr allmälig erschöpft. Dagegen mit Wasser befeuchtetes und einige Zeit aufbewahrtes Blauholz giebt einen viel dunkleren Auszug und ist bei gleicher Behandlung rasch erschöpft. Dagegen spricht aber der Umstand, daß nach Erdmann der Farbstoff des Blauholzes, das Hämatoxylin, durch Sauerstoff nicht verändert wird; aber er wird nach Schönbein durch modificirten Sauerstoff (Ozon), ebenso nach Erdmann durch Ammoniak roth gefärbt; diese Gase sind es vielleicht, welche den Farbstoff des mit Wasser befeuchteten Blauholzes in Hämatein und Hämatein-Ammoniak verwandeln und dadurch die dunkelrothe Färbung des mit Wasser befeuchteten Holzes und seines wäßrigen Auszuges, auch die schnellere Erschöpfung des Holzes veranlassen.

Anstatt des Blauholzes wird viel Blauholzextract angewendet. Wenn der Betrieb einer Färberei es irgend gestattet, sich wäßrige Extracte von Farbhölzern überhaupt im Großen darzustellen, oder wenn diese genügend rein im Handel zu haben sind, so ist ihre Verwendung immerhin der des Holzes vorzuziehen. Der Färbeproceß ist einfacher, die Farben werden schöner, als beim Verwenden des Holzes. Nur im Kleinen lassen sie sich nicht mit Vortheil darstellen, denn ent-

weder werden da die Farbehölzer mit Wasser nicht erschöpft, oder bei vollständiger Erschöpfung werden so verdünnte Auszüge zuletzt gewonnen, daß sie nicht mehr zum Färben, höchstens noch zum Extrahiren neuer Mengen Farbeholzes verwendet werden können.

Die Farbehölzer werden dazu immer zerkleinert angewendet. Dieses Zerkleinern geschieht nun entweder mit Maschinen, bei denen Raspeln oder schneidende Messer auf der ebenen Fläche einer festen, rotirenden Scheibe angebracht sind, gegen welche das zu zerkleinernde Holz gedrückt wird, oder mit solchen, bei denen die Mantelflächen rasch umlaufender Scheiben mit entsprechenden Messern oder Hobeleisen ausgerüstet sind, gegen welche das zu raspelnde Holz gepreßt wird. Von letzterer Art ist eine Maschine, welche Willmer für Hannover 1859 patentirt wurde und von der Fig. 576 den Grundriß, Fig. 577 den Aufriß im Längendurchschnitt und Fig. 578 einen Theil des Mechanismus zum Fortschieben des Holzes zeigt.

Die Bewegung der Riemenscheiben ZZ wird von einer Dampfmaschine übertragen, wodurch die Umdrehung der Zahnräder X und Y und mit letzterem der Welle W erfolgt, auf der die Raspeltrommel D festgekeilt ist. Zur Aufnahme des zu raspelnden Holzes

Fig. 576.

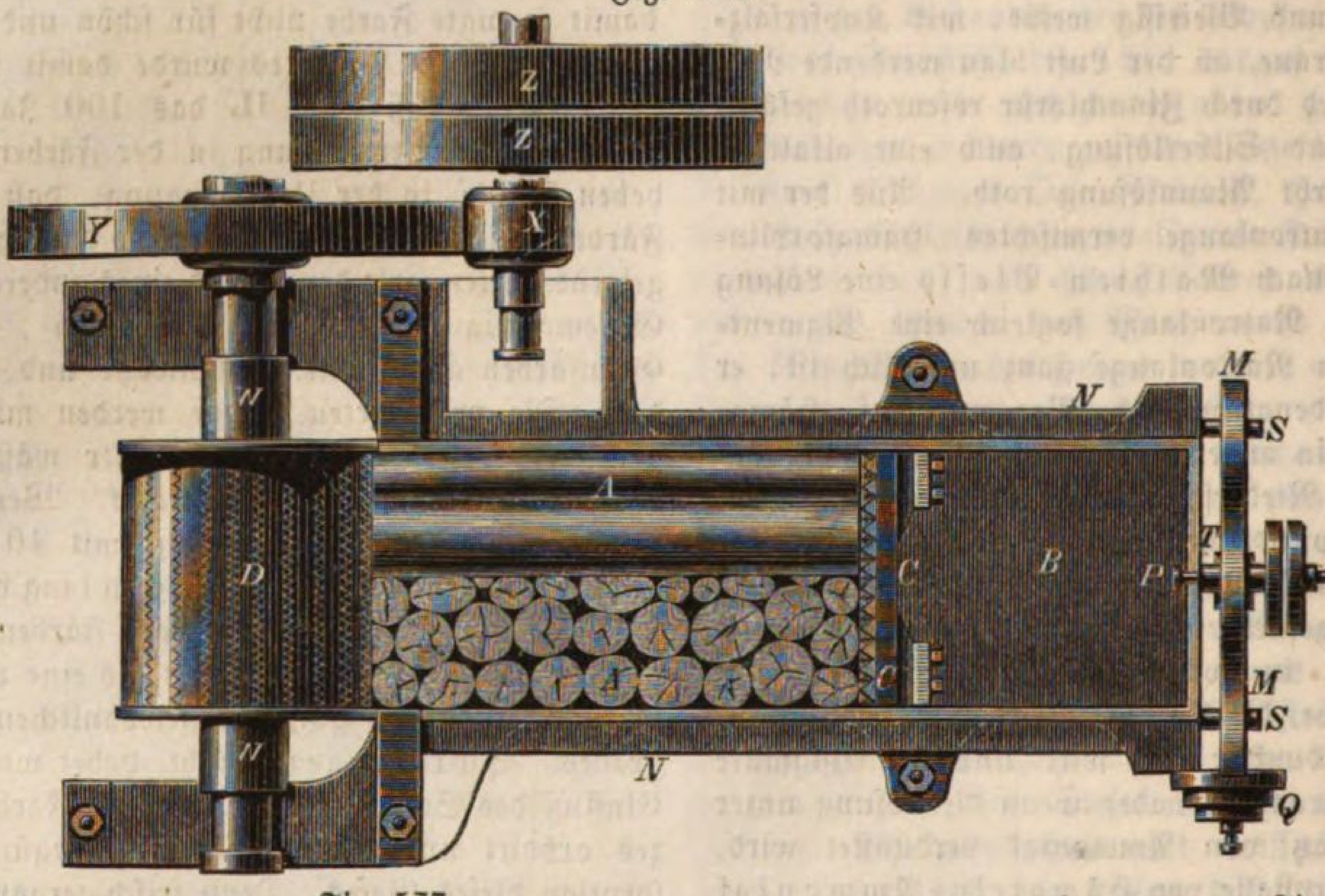


Fig. 577.

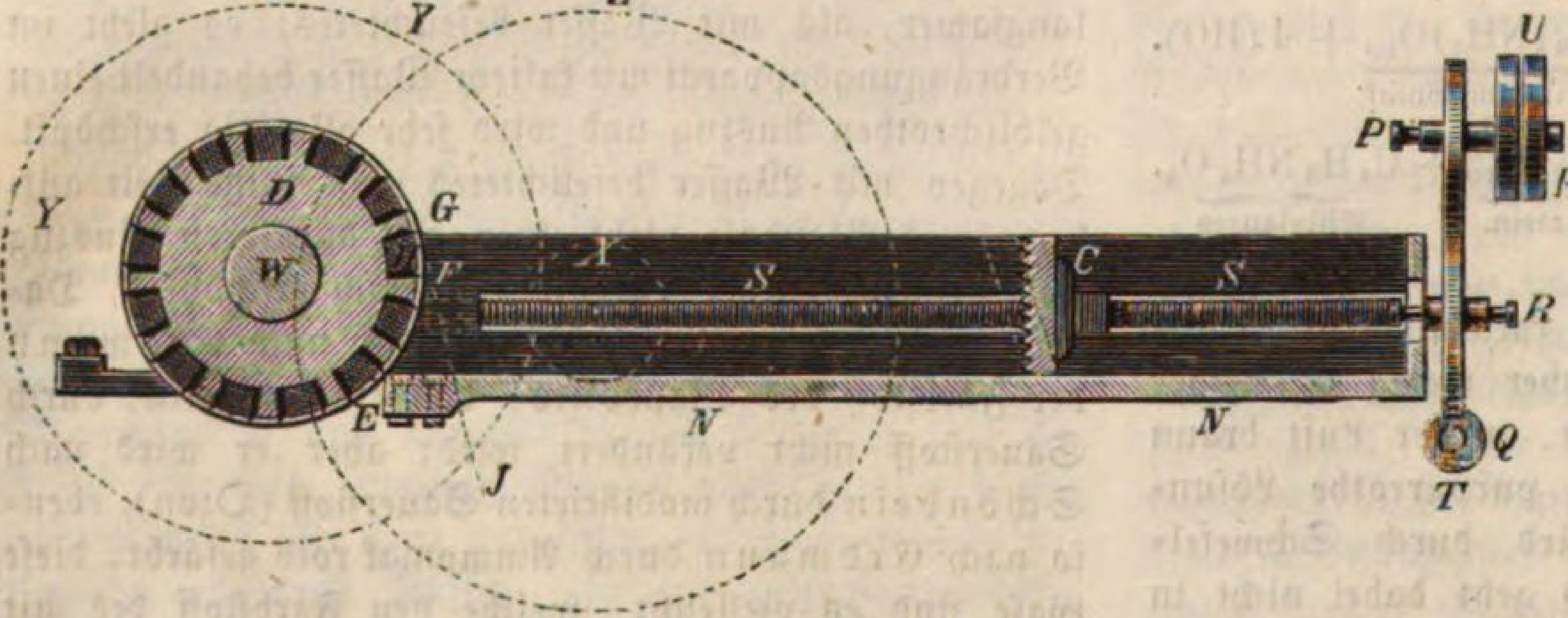
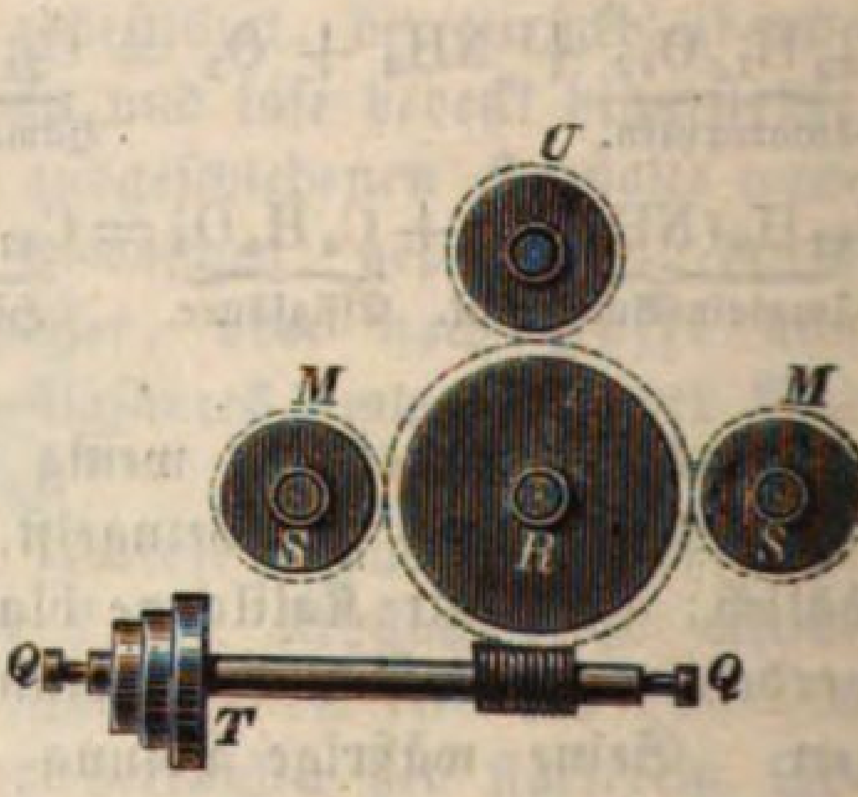


Fig. 578.



dient das eiserne Bett N, in dem eine Platte C sich bewegt, die zum Fortschieben des Holzes, beziehungsweise Andrücken desselben an die Raspeltrommel dient. Die fortschreitende Bewegung von C erfolgt mit Hülfe von zwei Schrauben SS, welche in den äußersten Wandungen der Langseiten des kastenförmigen Bettes N placirt sind. Die Muttern der Schrauben SS befinden sich in den Naben der Zahnräder MM (Fig. 578), welche letztere ihre Umdrehung vom Rade R erhalten. Die Bewegung von R wird durch die endlose Schraube T bewirkt, welche auf der Welle Q angebracht ist, die wieder durch einen Riemen in Umdrehung gesetzt wird, der von einem oberhalb der Maschine laufenden Vorgelege (das seine Bewegung von einer zwischen X und Z angebrachten Scheibe erhält) ausgeht.

Um den Rücklauf der Schiebplatte C rasch zu bewirken, ist ein Zahnrad U vorhanden, das mit R im Eingriff steht und, wenn erforderlich, seine Umdrehung von einem Riemen erhalten kann, der über die Scheiben auf der Welle P geschlagen ist.

Da viel feines Holzmehl erhalten wurde, wenn eine Schicht Langhölzer A (Fig. 576) der Länge nach in den gußeisernen Kasten B gelegt war, so ließ Willmer das Holz in fußlange Stücke sägen und diese lothrecht in den Kasten B stellen; die Späne entsprachen nun allen Anforderungen. Aber es zeigte sich

dabei noch der Uebelstand, daß sich sehr oft unten bei E (Fig. 577) zwischen der Walze D und der Grundplatte (dem Gegenmesser), sobald die lothrechten Holzstücke in der Mitte bis F durchgeraspelt waren, der obere noch übrig gebliebene keilförmige Körper FGH festsetzte, da derselbe, auf der Spitze stehend, durch die sich drehende Walze D oft ungeraspelt hineingezogen wurde und dadurch die Maschine plötzlich zum Stehen brachte. Um dieses zu verhüten, brachte Willmer die Schiebplatte C in eine schräge Lage, parallel mit der Tangente HJ, wodurch dann auch die spitzen Zähne an der Innenfläche von C überflüssig wurden.

Die Maschine liefert in 12 Stunden etwa 20 Ctnr. geraspeltes Farbholz, das sich lockig, fast wollig anfühlen läßt.

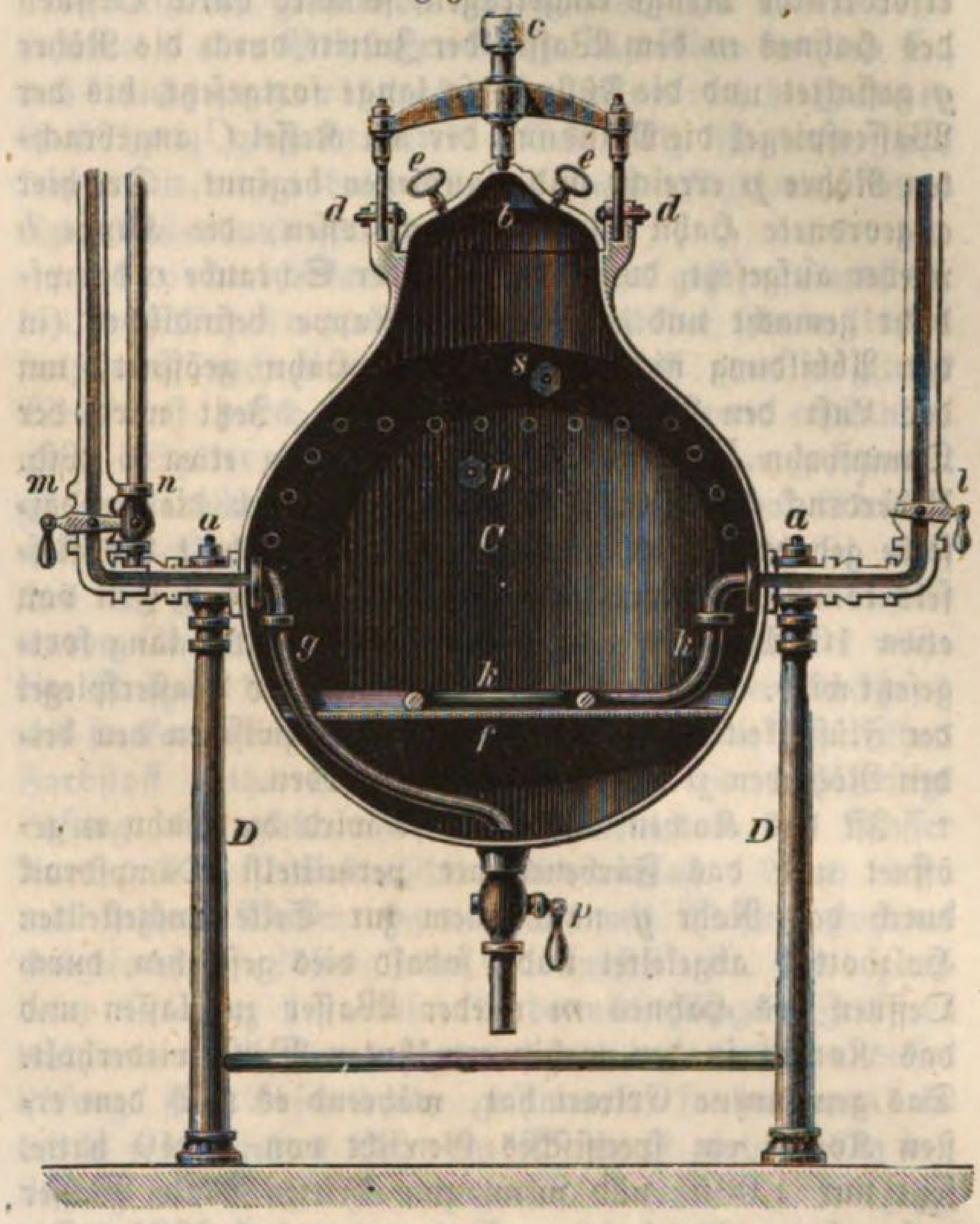
Zur Darstellung von Extracten wird das so zerkleinerte Farbholz in Färbereien von gewöhnlichem Umfange in eisernen, kupfernen oder zinnernen Kesseln mit 10 Th. Wasser übergossen und durch directe Feuerung oder durch einströmenden Dampf anfangs gelinde, später bis zum Sieden erhitzt. Letztere Methode ist vorzuziehen, da sie eine Ueberhitzung und ein Anbrennen des Kesselinhalts ausschließt. Dieses Sieden wird bei harten oder grob gemahlenen Hölzern länger unterhalten, als bei weichen oder fein geraspelten; schwer lösliche Farbstoffe erfordern längeres Sieden, als leicht lösliche. Viele Hölzer lassen sich auch durch einfaches Uebergießen mit siedendem Wasser ausziehen; man thut sie dann gewöhnlich in ein leinenes Tuch, legt dieses in einen Korb und gießt so lange kochendes Wasser darauf, als es noch gefärbt abläuft. Den Rückstand des Holzes preßt man in allen Fällen gut aus und behandelt ihn zum zweiten Male mit Wasser; diese Flüssigkeit aber verwendet man bei nächster Extraction statt Wassers.

Für die Extraction im großen Maßstabe wendet man mit günstigem Erfolge den in Fig. 579 und 580 dargestellten Apparat an. Er wurde von Aimé Bohra construirt und ist von Wedding folgendermaßen beschrieben:

Das Gefäß C, in welchem das Extrahiren der in zerkleinertem Zustande eingebrachten Farbhölzer erfolgt, ist von Kupferblech, hat eine birnförmige Gestalt und ist mit den beiden metallenen Zapfen a in Pfannen eingelegt, welche auf den gußeisernen, durch Bolzen aus Schmiedeeisen mit einander verbundenen Ständern D befestigt sind. In diesen Pfannen läßt sich das Gefäß mit Leichtigkeit schwingen, was sowohl für seine Beschickung als auch für seine Entleerung und Reinigung nothwendig ist.

Der obere Theil des Gefäßes läßt sich durch die Kappe b aus Metall dampfdicht verschließen, indem dieselbe durch eine Schraube c fest auf den Rand aufgedrückt wird. Der Bügel, in welchem die Druckschraube c ihr Gewinde hat, ist aus Schmiedeeisen und läßt sich um die Bolzen dd dergestalt zur Seite legen, daß die Kappe b mit Leichtigkeit abgenommen und aufgesetzt werden kann. Zur leichteren Handhabung der Kappe dienen die mit e bezeichneten ringförmigen Handgriffe. In das Innere des Gefäßes ist in einiger Entfernung vom Boden die mit vielen kleinen Löchern versehene Kupferplatte f eingelegt, die mit einem Einschnitte am Umfange versehen ist, um das Steigrohr g durchleiten zu können. Ueber dieser Platte f ist ein Sieb aus feinem Kupferdraht in geringem Abstande von derselben dadurch aufgelegt, daß dasselbe auf dem messingenen Ringe h mit Schrauben befestigt wird, der behuf des leichteren Einbringens und Herausnehmens durch die

Fig. 579.



Scharniere i zweitheilig gemacht worden ist. Auch dieses ist am Umfange wegen des Rohres g mit einem Einschnitte versehen. Dicht über dem Siebe lagert das gelochte Schlangenrohr k, welches durch den hohlen Zapfen a eingeführt und mit dem Dampfzuleitungsrohre l, das mit einem gebohrten Hahne versehen, verbunden ist.

Fig. 580.

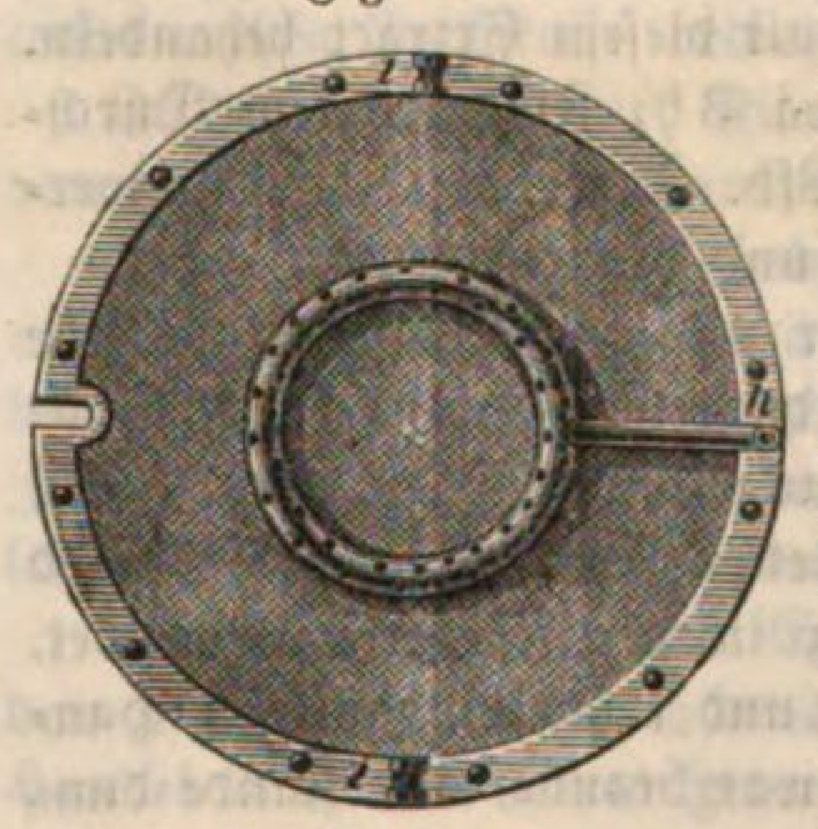


Fig. 580 zeigt das Sieb mit dem Ringe h und dem Rohre k in der Oberansicht. Auch der andere Zapfen a ist gebohrt und mit dieser Bohrung das Steigrohr g von innen, von außen dagegen ein Rohr verbunden, welches in drei Abzweigungen übergeht (von welchen in Fig. 579 nur zwei angegeben sind), mit welchen die mit Hähnen versehenen 3 Röhren m, n und o (gleichwie n hinter der Ebene zu denken ist, hat man sich o vor derselben zu denken) verschraubt sind. Das Rohr m dient zum Einlassen von Wasser und steht daher mit einem solches enthaltenden Gefäße in Verbindung; die Röhren n und o aber führen nach Bottichen, um die extrahirte Farbebrühe durch Dampfdruck abzuleiten. Das im Boden des Gefäßes angebrachte und mit einem Hahne versehene kurze Rohr p dient endlich

zum Ablassen des Inhalts des Gefäßes, auch zur Reinigung desselben.

Der Apparat wird in folgender Weise benutzt: Nachdem alle Hähne geschlossen sind, wird nach Wegnahme der Kappe *b* das Gefäß mit zerkleinertem Farbeholze beschickt und dieses auf dem Siebboden vertheilt. Ist die erforderliche Menge eingetragen, so wird durch Oeffnen des Hahnes *m* dem Wasser der Zutritt durch die Röhre *g* gestattet und die Füllung so lange fortgesetzt, bis der Wasserspiegel die Mündung der am Kessel *C* angebrachten Röhre *p* erreicht und abzufließen beginnt. Der hier angeordnete Hahn wird jetzt geschlossen, die Kappe *b* wieder aufgesetzt, durch Anziehen der Schraube *c* dampfdicht gemacht und ein auf der Kappe befindlicher (in der Abbildung nicht angegebener) Hahn geöffnet, um der Luft den Austritt zu gestatten. Jetzt wird der Dampfhahn *l* geöffnet und Dämpfe von etwa 6 Pfd. Ueberdruck durch das Rohr *k* und durch die in dasselbe gebohrten Löcher zugeführt. Der Inhalt des Kessels kommt nach und nach zum Kochen, was in Zeit von etwa 10 Minuten erfolgt und 30 Minuten lang fortgesetzt wird. Während dieser Zeit muß der Wasserspiegel der Flüssigkeit im Innern des Kessels zwischen den beiden Röhrchen *p* und *s* behauptet werden.

Ist das Kochen vollendet, so wird der Hahn *n* geöffnet und das Farbenertract vermittelst Dampfdruck durch das Rohr *g* nach einem zur Seite aufgestellten Holzbottich abgeleitet und, sobald dies geschehen, durch Oeffnen des Hahnes *m* wieder Wasser zugelassen und das Kochen in der vorhin erwähnten Weise wiederholt. Das gewonnene Extract hat, während es nach dem ersten Kochen ein specifisches Gewicht von 1,010 hatte, jetzt nur 1,005, und wenn zum dritten Male Wasser aufgegeben und gekocht worden, nur noch 1,0025. Die Vermischung aller drei Abkochungen giebt ein Extract von 1,005 spec. Gew. Man kann, um stärkere Extracte zu erzielen, das Extract der dritten Abkochung nach Oeffnung des Hahnes *o* durch das Rohr *g* auch nach einem besonderen Bottich ableiten und nach Aufgabe von frischem Farbholz dasselbe mit diesem Extract behandeln.

In dem Kessel von etwa 3¼ Fuß größtem Durchmesser können etwa 100 Pfd. Farbeholz eingesetzt werden; die Arbeit ist einfach und bequem.

Das in einer oder der anderen Weise dargestellte wäßrige Blauholzextract ist dunkelroth, wird durch Säuren heller, giebt mit Bleizuckerlösung einen graublauen, mit Alaunlösung einen violetten Niederschlag. Es wird entweder gleich als Lösung in der Färberei verwendet, oder zur Trockne verdunstet und erscheint dann im Handel als eine trockne, fast schwarzbraune, am Rande dunkelroth erscheinende, glänzende, etwas zähe Masse. Es ist zur Darstellung des Extracts vorgeschlagen, die Blauholzspäne vor ihrem Kochen mit Wasser erst mit einer wäßrigen Lösung von je 2 Pfd. Leim auf 1 Ctnr. Holz einzusprengen und einige Tage liegen zu lassen; sie sollen dann 10 bis 15 Proc. Extract mehr als sonst geben, weil der den Farbstoff einhüllende Gerbstoff durch den Leim gefällt werde; allein es ist gewiß schwer zu vermeiden, daß das so dargestellte Extract nicht mit Leim verunreinigt wird.

Die Bestimmung des Farbstoffs in einem Blauholz besteht in einer vergleichenden Prüfung seines Färbevermögens mit dem eines anerkannt guten Holzes; mit beiden wird eine gleiche Menge Zeug unter gleichen Umständen ausgefärbt und dann die Tiefe der Farben beider Zeuge verglichen. Beimischungen von Sand, Thon, überhaupt von unorganischen Substanzen werden beim Verbrennen des Holzes die Aschenmenge vermehren, die von reinem Blauholz 1,5 Proc. nicht übersteigt. Der häufig absichtlich vergrößerte Wassergehalt des Holzes, der aber auch nach Alter und Aufbewahrung des Holzes schwanken kann, ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust, den das Blauholz beim Trocknen bei 100° erleidet.

Gelbholz, alter Fustic. Ist das Stammholz des Färbermaulbeerbaumes, Morus tinctoria *L.*, oder Broussonetia tinctoria *Kunth.*, einer in Westindien, Südamerika und einigen Theilen Nordamerikas einheimischen, 50 bis 60 Fuß hohen Urticinee. Sein blaß citronengelbes Holz ist fest und hart, aber doch leicht und spröde, mit hellbrauner Rinde bedeckt, zuweilen mit rothen Adern durchzogen; es kommt in 20 bis 100 Pfd. schweren, an den Enden abgesägten Scheiten, ferner gemahlen und geraspelt vor und wird nach den Productionsorten unterschieden:

Cuba-Gelbholz, von Cuba stammend, ist das beste; seine kleinen, dicken, runden Stücken sind äußerlich braun, innen schön gelb und röthlich geadert;

Tampico-Gelbholz, etwas heller als voriges; kommt mit dem vorhergehenden hauptsächlich im Handel vor; seltener erscheinen noch

Brasilienholz, sehr hell, matt gefärbt, meistens wurmstichig;

Portorico-Gelbholz, besser als voriges, kommt in ungleichen Stücken vor; ebenso

Jamaica-Gelbholz, das dem Cuba-Gelbholz in einzelnen Stücken gleichwerthig ist, lebhaft gelb, schwer und beim Schneiden stark glänzend erscheint.

Ein sehr werthvolles Gelbholz kommt von Siam, wo es Kaleb, bei den Malayen Karbarang heißt, und zuweilen von Indien unter dem Namen Madagora oder Jungfernholz.

Gelbholz ist zuerst von Chevreul, dann von R. Wagner untersucht worden. Ersterer hatte darin zwei Farbstoffe, weißes und gelbes Morin gefunden, Letzterer die als Farbstoff wirkende Moringerbsäure und einen mit Kalk verbundenen Farbstoff, Morin.

Moringerbsäure findet sich in der Mitte der großen Gelbholzstücke in rothgelben Ablagerungen, die sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser, zuletzt aus sehr verdünnter Salzsäure reinigen lassen. Sie ist ein hellgelbes, aus mikroskopischen Säulen bestehendes, süß und zusammenziehend schmeckendes Pulver, das in Wasser, Weingeist und Aether, aber nicht in flüchtigen und fetten Oelen löslich ist, bei 200° schmilzt, sich bei 250° schwärzt, bei 270° zersetzt in Kohlensäure, Phenylalkohol und Brenzcatechin. Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_8O_{10}$. Sie entwickelt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Phenylalkoholdämpfe, wird durch concentrirte Salpetersäure in Oxypikrinsäure verwandelt; löst sich in Lösungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkel-

gelber, an der Luft schwarz werdender Farbe. Wird aus ihrer Lösung durch Leimlösung und thierische Haut gefällt; Eisenoxydoxydullösung fällt sie grünschwarz, Bleizuckerlösung gelb, Zinnchlorür röthlichgelb, Alaunlösung erst nach Zusatz von Potasche gelb.

Beim Erhitzen der Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure und mehrtägigem Stehen der Lösung scheidet sich darin rothe, krümliche Rufimorsäure oder Rufimorinsäure ab. Wird ihre concentrirte weingeistige Lösung in viel Wasser gegossen, so scheidet sie sich darin in rothen voluminösen Flocken aus, die wenig in Wasser, leicht in Weingeist, kaum in Aether löslich sind. Zusammensetzung entspricht nach Wagner der Formel $C_{16}H_6O_8$ (s. Carminsäure S. 579). Rufimorsäure löst sich in Lösung der ätzenden und kohlensauren Alkalien mit carminrother Farbe; ihre mit einer Spur Ammoniak versetzte wäßrige Lösung wird durch die meisten Metallsalzlösungen roth gefällt, durch Eisenchloridlösung aber braunroth gefärbt. Sie bringt auf animalisirtem Baumwollenzeuge den Krappfarben ähnliche, ihnen aber nachstehende Farben hervor.

Morin, Morinsäure. Wird das aus einer heiß bereiteten und concentrirten wäßrigen Abkochung des Gelbholzes nach mehreren Tagen sich abscheidende Gemenge von Morinkalk und Moringerbsäure in siedendem Weingeist gelöst und die Lösung in die 8- bis 10-fache Menge Wasser gegossen, so scheidet sich Morinkalk aus. Und wird dieser mit einer zu seiner Zersetzung nöthigen Menge Oxalsäure und Weingeist gekocht und die heiß filtrirte Lösung in viel Wasser gegossen, so scheidet sich Morin ab. Es kann durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen der Lösung mit Wasser rein erhalten werden. Es ist ein weißes, krystallinisches Pulver, das sich an der Luft gelb färbt (wegen Aufnahme von Ammoniak), wenig in Wasser, mehr in Alkohol und Aether mit gelber Farbe löslich ist, bei 300° sich schwärzt und dieselben Producte wie Moringerbsäure liefert. Verhält sich gegen Salpetersäure, ferner zu Lösungen ätzender und kohlensaurer Alkalien wie Moringerbsäure. Seine Lösung wird durch Leim und thierische Haut nicht gefällt, durch Eisenchlorid granatroth gefärbt und sie reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung Silber, aus kochender alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul. Natriumamalgam bildet aus Morin in alkalischer Lösung nach Hlasiwetz Phloroglucin und einen noch nicht untersuchten Körper.

Die Zusammensetzung des Morins entspricht nach Wagner der Formel $C_{18}H_8O_{10}$, nach Gerhardt der Formel $C_{36}H_{14}O_{18} . 2HO$. Nach Delffs soll Morin sich durch Umkrystallisiren der von ihm nur als mit Gerbsäure gemengtes Morin angesehenen Moringerbsäure erhalten werden. Aber R. Wagner hält die Verschiedenheit der Moringerbsäure und des Morins aufrecht.

Gelbholz wird schon sehr lange in der Färberei benutzt. Sein wäßriger Auszug giebt mit Eisensalzen schwarze, mit anderen Metallsalzen gelbe und braune Farben; für gelbe Nüancen ist es von Quercitronrinde verdrängt, aber man gebraucht es noch zum Grünfärben blauer, vorher mit essigsaurer Thonerde gebeizter baumwollener, wollener und seidener Zeuge. Mit anderen Hölzern zusammen färbt man mit Gelbholz Baumwolle, Wolle und Seide reh-, flohbraun und olivengrün.

Eine besondere Art Gelbholz ist das

Fisetholz, junger Fustic. Ist von Rinde und Splint befreites Kernholz eines in der Levante, in Ungarn, Tyrol, Spanien und Italien wachsenden, zu den Terebinthaceen gehörenden Strauches, des Perückensumachs oder Perückenbaumes, Rhus cotinus *L.*, das auch ungarisches, Tyroler- und Zante-Gelbholz genannt wird. Das Holz ist hart, fest, kommt in außen bräunlichen, innen gelbgrünen, knorrigen Aesten und Knüppeln vor.

Chevreul erkannte darin einen gelben Farbstoff, den er Fisettin nannte, und erhielt bei seinen Untersuchungen auch einen rothen Farbstoff, der möglicher Weise erst durch Veränderung des ersteren entstanden war. Später hat Preisser den Fustin genannten gelben Farbstoff dargestellt und neuerdings hat Bolley nachgewiesen, daß er mit Quercetin identisch sei, welches bei Zersetzung des in der Quercitronrinde auftretenden Quercitrins entsteht (S. 639). Wird der wäßrige Auszug des Fisetholzes eingedampft, der Rückstand mit starkem Weingeist erschöpft, so bleibt eine den rothen Farbstoff enthaltende Masse zurück. Die weingeistige Lösung aber giebt nach dem Concentriren mit Wasser einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Wird dieser mit kaltem Wasser abgewaschen, mit Wasser zweimal ausgekocht, die Lösung jedes Mal heiß filtrirt, das daraus beim Erkalten sich Abscheidende noch längere Zeit mit verdünnter Salzsäure erhitzt und das beim Erkalten dieser Lösung sich Abscheidende gesammelt, so hat man ein durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen der Lösung mit Wasser zu reinigendes Quercetin. Es zeigt die Eigenschaften des aus Quercitronrinde gewonnenen Quercetins, nur ist daran eigenthümlich, daß von diesem abweichend seine Lösung in Alkalien schnell roth gefärbt und durch Zinnchlorür nicht weingelb, sondern orange gefällt wird. Bolley glaubt diese Verschiedenheit durch die Gegenwart von Spuren des im Fisetholze enthaltenen rothen Farbstoffs bedingt.

In der Färberei wird Fisetholz wie anderes Gelbholz verwendet, meistens mit anderen Hölzern zusammen.

Der Werth des Gelbholzes ergiebt sich aus einer vergleichenden Prüfung seines Färbevermögens für eine bestimmte Menge Wasser, oder für gleichgroße Stücke Zeug, auch aus der Bestimmung seines Gehalts an Wasser und Asche, wie beim Blauholz.

Rothholz. Ist das Stammholz verschiedener in den heißen Zonen wachsenden Cäsalpineen; wird im Handel nach dem Orte seiner Production u. s. w. unterschieden:

Fernambukholz, Brasilienholz. Das Stammholz des in Südamerika, besonders Brasilien wachsenden, 20 bis 24 Fuß hohen Brasilienbaumes, Caesalpinia brasiliensis *L.* Es ist nach der Provinz Pernambuco benannt, in welcher der Baum früher in großer Menge wuchs und von wo sein Holz unter Monopol der portugiesischen Regierung, von den Einwohnern als Pao da rainho (Königinholz) bezeichnet, in vorzüglicher Güte exportirt wurde. Fällung und Versendung dieses Holzes waren später einige Zeit Monopol der brasilianischen

Regierung; die Besitzer der Pflanzungen durften ihr Holz nur unter den drückendsten Beschränkungen derselben fällen und ausführen, und dieses Druckes müde, schlugen sie endlich alle Farbeholzbäume auf ihren Besitzungen ab und benutzten sie als Brennmaterial. In Folge dessen wurde das Holz selten; es wird jetzt nur noch verhältnißmäßig wenig Fernambukholz von dort exportirt. Das harte, feste, vom Splint befreite Holz hat ein specifisches Gewicht von 1,014, ist außen roth, innen gelbroth, wird der Luft ausgesetzt auch hier roth, färbt den Speichel roth, schmeckt süßlich. Es kommt in 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuß dicken Stücken, auch geraspelt und gemahlen in den Handel.

Bahia-Rothholz. Kommt seit etwa 50 Jahren aus Brasilien über Bahia in den Handel, wird nur selten exportirt, steht dem vorigen an Werth nach.

Santa-Martha-Rothholz, Pfirsichholz. Das Holz der am Nicaragua und auf St. Martha wachsenden Caesalpinia echinata *L.*; es ist schwer, kommt in ungespaltenen, unebenen Stücken von 10 bis 40 Pfd. vor, ist außen roth, innen bräunlich gelb, enthält in seinen Poren Harz, glänzt daher, enthält weniger und schlechteren Farbstoff als Fernambukholz. Die geringste Sorte heißt Stockfischholz.

Brasilett-Holz. Kommt von Jamaica, Havanna und von den Bahamainseln, stammt von Caesalpinia vesicaria und Caesalpinia crista. Bräunlich gelbe, dünne, wenig schwere und feste Stücke, deren wäßrige Abkochung violett ist. Wenig geachtet.

Costarica-Holz, aus Südamerika, dem vorigen ähnlich.

Japanholz, Sapanholz. Kommt von Japan, China, Cochinchina, Celebes, Java, Sumatra, den Philippinen u. a. O., stammt vom Sapanbaume, Caesalpinia Sapan *L.*, dessen schweres, hartes, braunrothes Stammholz mit weit aus einander stehenden, gelblichen Adern und einer starken Markröhre versehen ist. Es kommt in 2 bis 3 Fuß langen, armstarken Stücken (Prügelholz) in den Handel, die innen gelb und glänzend sind, aber kein Harz enthalten. Ist dem Fernambukholz fast gleichwerthig, wurde schon seit vielen Jahrhunderten in Asien zum Rothfärben verwendet und kurz vor Entdeckung Amerikas durch die Venetianer nach Europa gebracht. Es wird jedoch selten hier verwendet, weil es schwer zu raspeln ist und in seinen Vertiefungen viel Schmutz und Steinchen birgt.

Der in diesen verschiedenen Arten Rothholz enthaltene Farbstoff wurde von Chevreul daraus wie Hämatoxylin (S. 624) aus Blauholz dargestellt und Brasilin genannt. Er krystallisirt in kleinen orangefarbenen Nadeln, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, beim Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren. Durch Salpetersäure werden sie theilweise in Pikrinsäure (S. 713) verwandelt. Die gelbrothe, wäßrige Lösung färbt sich an der Luft dunkler, wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt, auf Zusatz von Alkalien violett gefärbt und giebt mit Blei- und Zinnsalzen gefärbte Niederschläge, mit Alaunlösung einen rothen Lack.

Nach Gerhardt ist das Brasilin vielleicht identisch mit Hämatoxylin.

Nach Preißer's Untersuchungen vom Jahre 1844 war das von ihm in anderer Weise aus dem inneren, wenig gefärbten Theile des Rothholzes dargestellte Brasilin eine farblose, nadelförmig krystallisirte Substanz, deren Lösung beim Stehen sich gelb, an den Rändern lebhaft roth, beim Sieden schön carminroth färbte und dann der Verdunstung überlassen, schöne lebhaft rothe Nadeln absetzte, die er Brasiléin nannte. Brasiléin war durch Einwirkung von Sauerstoff auf Brasilin entstanden; Chevreul's Brasilin wäre demnach zum Theil in Brasiléin verwandeltes Brasilin gewesen. Allein Preißer's Angaben hierüber müssen mit Vorsicht aufgenommen werden, da mehrere der von ihm über andere Farbstoffe in ähnlicher Weise gemachten Angaben sich später als unrichtig herausgestellt haben.

Rothholz wird geraspelt und gemahlen in den Färbereien und Druckereien verwendet; ebenso das daraus dargestellte Rothholzextract. Ein wäßriger röthlichgelber Rothholzauszug röthet sich immer mehr an der Luft, wird durch wenig Säuren heller, durch einen Ueberschuß roth und flockig gefällt. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure entfärben ihn, starke Säuren stellen seine Farbe wieder her. Alkalien färben ihn violett.

Werthbestimmung wie die des Blauholzes.

Rothes Sandelholz, Caliaturholz. Ist das Holz des auf Ceylon, Timor, der Küste Koromandel und in Ostindien wachsenden, zu den Papilionaceen gehörenden rothen Sandelbaumes, Pterocarpus santalinus *L.* Es ist schwer, fest, feinkörnig, aber grobporig, hat ein specifisches Gewicht von 1,014, ist geruchlos, kommt in den Handel in 100 Pfd. und mehr wiegenden, außen schwarzbräunlichen, innen granatrothen, lang gespaltenen, dicken, auch runden Stücken, oder als feines dunkelrothes oder leichtes, grobfaseriges, wolliges, hellrothes Pulver, welches an der Luft rasch braun wird.

Der im Sandelholz enthaltene Farbstoff ist zuerst von Pelletier dargestellt und Santalin genannt worden. Er hatte bereits auf seine sauren Eigenschaften hingewiesen, als L. Meier 1849 ihn als eine harzartige Säure erkannte, die er Santalsäure nannte. Neben diesem hauptsächlichsten Farbstoff fand letzterer im Sandelholz noch einige indifferente Stoffe, die aber später Weyermann und Häffely nicht wieder auffinden konnten, dann Gallussäure, Gummi, und in seiner Asche Chlorcalcium, Gips, Chlorkalium, kohlensaures Kali, phosphorsaure Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure.

Zur Darstellung der Santalsäure wird nach L. Meier der mit Weingeist oder Aether aus Sandelholz bereitete Auszug zur Trockne verdunstet, der gebliebene, mit Wasser ausgekochte Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag (santalsaures Bleioxyd) nach dem Auskochen mit Weingeist mit etwas Weingeist und verdünnter Schwefelsäure erwärmt und die entstehende blutrothe filtrirte Lösung verdunstet. Die zurückbleibende Santalsäure wird nach Weyermann und Häffely ganz rein erhalten, wenn ihre mit etwas Salzsäure gemischte weingeistige Lösung mit Wasser gefällt und der mit Wasser gewaschene Niederschlag in Weingeist gelöst zur Trockne verdunstet wird.

Dussauce empfiehlt zur Gewinnung des Sandel-

holzfarbstoffs den weingeistigen Auszug des gemahlenen Holzes mit einem Ueberschuß von Bleioxydhydrat zu mischen, den mit Weingeist gewaschenen Niederschlag in Essigsäure zu lösen und diese Lösung mit vielem Wasser zu mischen, wobei der Farbstoff sich abscheidet. Sauerwein bezweifelte aber die Reinheit des so gewonnenen Farbstoffs, da die damit ausgeführten Färbeversuche keine günstigen Resultate lieferten.

Santalsäure, von der durchschnittlich 16 Proc. im Sandelholz enthalten sind, ist ein schön rothes krystallinisches Pulver, das bei 104° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Weingeist mit blutrother, in Aether mit gelber Farbe löslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{14}O_{10}$. — Sie ist in Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure löslich; löst sich mit dunkelvioletter Farbe in wäßrigen Lösungen der Alkalien. Ihre sauer reagirende weingeistige Lösung giebt mit Lösungen der Alkalien, alkalischen Erden und Metalle meistens violette Niederschläge (santalsaure Salze), von denen die der letzteren alle in Wasser unlöslich sind.

Sandelholz wird für sich, oder in Verbindung mit Sumach zum Wollfärben zu Braun-, Bronze- und Olivengrünfarben gebraucht. Werth wie bei Blauholz zu ermitteln.

Zur Gattung Sandelholz gehört auch

Cam- oder Gabanholz, afrikanisches Rothholz. Kommt von Trinidad, Sierra Leona, Jamaica, Brasilien, stammt von Baphia nitida, wurde zuerst von den Portugiesen, später von den Engländern aus dem Innern Afrikas bezogen. Das feste, dunkelrothe, mit schwarzen Adern durchzogene Holz kommt in Stücken und gemahlen im Handel vor; es giebt einen gelblichrothen wäßrigen Auszug, der durch Eisenvitriol braunschwarz, durch Bleisalze orangeroth gefällt, durch Zinnoxydulsalze carminroth, durch Alaun schön roth gefärbt wird.

Das Camholz dient als Substitut des Rothholzes für braune und andere Farben, die dauerhafter und schöner als die mit diesen erzielten sein sollen.

Quercitronrinde. Ist die Rinde der Färbereiche, Quercus nigra *L.*, Quercus tinctoria *Willd.*, welche in Georgia, Südcarolina, Pennsylvanien u. s. w. wild wächst, in Frankreich und Deutschland, namentlich in Baiern angebaut ist. Die Rinde des gegen 80 Fuß hohen Baumes ist äußerlich gewöhnlich schwärzlich; diese äußere Schicht wird abgehobelt, dann die übrigbleibende Rinde zu feinem Pulver gemahlen in den Handel gebracht. Das beste Quercitronpulver ist gelblich, chamoisfarben, färbt den Speichel gelb, schmeckt zusammenziehend bitter. Als Farbematerial wurde sie zuerst 1775 von Bancroft nach Europa gebracht und die demselben für England patentirte Einfuhr des neuen Farbstoffs dadurch rasch gehoben, daß die Färber in Halifax und Leeds, sowie die Drucker in Manchester erfolgreich damit arbeiteten. Später kam die Rinde auch nach Deutschland.

Der von Chevreul in der Quercitronrinde entdeckte gelbe Farbstoff, das Quercitrin, wurde zuerst 1840 von Bolley untersucht, wegen seiner Eigenschaft Lackmus zu röthen als eine Säure angesehen und Quercitrinsäure genannt. Aber das Quercitrin ist keine Säure; es ist ein Glucosid, denn es zersetzt sich nach Rigaud's Untersuchungen beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in einen eigenthümlichen Zucker, den Quercitronzucker, und in einen anderen Farbstoff, das Quercetin. Sein Vorkommen ist jedoch nicht auf Quercitronrinde beschränkt; Quercitrin findet sich nach Rochleder auch in den völlig entwickelten Blättern, den Blüthen und reifen Früchten der Roßkastanie, nach Wagner im Hopfen, nach Bolley im Flavin (S. 641). Hlasiwetz hielt früher das Rhamnoranthin der Faulbaumrinde (S. 644) für eine dem Quercitrin ähnliche Substanz, was durch Casselmann's Untersuchungen nicht bestätigt wurde, dann das Xanthorhamnin der Gelbbeeren (S. 667) für identisch mit dem Quercitrin, was Bolley und Gellatly bestritten; endlich meinte er, daß Quercitrin mit dem Rutin (Rutinsäure) identisch sei, welches Weiß aus der Gartenraute (Ruta graveolens), Rochleder und Hlasiwetz aus Cappern (den Blüthenknospen von Capparis spinosa), Stein aus Waifa (den unentwickelten Blüthenknospen von Sophora japonica) dargestellt hatten. Allein Stein, Zwenger und Dronke zeigten später, daß Quercitrin nicht mit Rutin identisch sei, obgleich beide beim Erhitzen Quercetin und beim Kochen mit verdünnten Säuren Zucker und Quercetin lieferten.

Zur Darstellung von Quercitrin wird nach Rochleder das aus der wäßrigen Abkochung der Quercitronrinde sich beim Erkalten ausscheidende unreine Quercitrin mit wenig Weingeist (spec. Gew. 0,84) zum Brei angerieben, dieser im Wasserbade erhitzt, dann auf Leinen gesammelt und gepreßt, wodurch hauptsächlich Verunreinigungen gelöst und entfernt werden. Der Rückstand wird in mehr kochendem Weingeist gelöst und die heiß filtrirte Lösung mit kochendem Wasser bis zur Trübung versetzt, so daß sich das meiste Quercitrin noch vor völligem Erkalten abscheidet. Dieses wird gesammelt, abgepreßt und durch nochmalige gleiche Behandlung gereinigt.

Nach Bolley erschöpft man das Pulver der Quercitronrinde im Verdrängungsapparate mit 6 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,84), fällt aus dem Auszuge mit Thierblase oder Hausenblaselösung den Gerbstoff und destillirt den filtrirten und mit Wasser vermischten Auszug, wobei sich nach dem Ueberdestilliren des Weingeists erst braune Harztropfen absetzen, dann beim Erkalten Quercitrin abscheidet. Letzteres wird nach nicht zu langem Stehen der Flüssigkeit gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, in starkem Weingeist gelöst und die filtrirte Lösung nach Zusatz von Wasser zum Krystallisiren verdunstet.

Quercitrin bildet schwefel-chromgelbe, mikroskopisch kleine, rechtwinklige und rhombische Tafeln, die bei 100° einen Theil, bei 168° unter Schmelzen den Rest ihres Krystallwassers verlieren. Ist geruch- und geschmacklos. Die Zusammensetzung des lufttrocknen Quercitrins drücken Zwenger und Dronke durch die Formel $C_{38}H_{18}O_{20} \cdot 6\,HO$, des bei 168° erhitzten durch $C_{38}H_{18}O_{20}$ aus; Hlasiwetz giebt für ersteres die Formel $C_{70}H_{36}O_{40} \cdot 2\,HO$, Stein die Formel $C_{18}H_{10}O_{10}$, welche Ludwig verdoppelt $C_{36}H_{20}O_{20}$, und Rigaud giebt die Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ (nach Gerhardt $C_{36}H_{18}O_{20} \cdot HO$).

Quercitrin liefert beim trocknen Destilliren neben brenzlichen Producten Quercetin unter Hinterlassung einer lockeren Kohle. Es ist wenig in Wasser und Aether, mehr in Weingeist löslich. Seine neutral reagirende wäßrige Lösung schmeckt schwach bitter, verliert ihre strohgelbe Farbe auf Zusatz einer Säure; seine wäßrige oder weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Eisenchlorür erst nach Einwirkung der Luft grünlich gefärbt; sie reducirt Gold- und Silbersalzlösungen, auch alkalische Kupferlösung in der Siedhitze, und Bleizuckerlösung oder Bleiessig fällen daraus eine nicht constant zusammengesetzte Bleiverbindung. Es wird von wäßrigen Lösungen der Alkalien, auch von Essigsäure gelöst, bildet beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure Kohlensäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, auch mit Alaunlösung (aber nicht beim Erwärmen mit Essigsäure oder beim Einwirken von Emulsin) zerlegt sich Quercitrin unter Wasseraufnahme in Quercetin und Quercitrinzucker, welch letzterer die Zusammensetzung des Traubenzuckers, aber andere Eigenschaften wie dieser besitzt.

Quercetin wurde so zuerst 1854 von Rigaud dargestellt; es wird ferner erhalten bei gleicher Behandlung des Rutins (Rochleder und Hlasiwetz), des Robinins, eines Glucosids der Acacienblüthen, Robinia pseudacacia (Zwenger und Dronke), des Flavins (König) neben Zucker; oder beim Erhitzen dieser Substanzen bei Luftabschluß neben brenzlichen Producten. Bolley fand es aber auch fertig gebildet im Fisetholz (S. 634), in den Gelbbeeren (S. 667) und in den Beeren des in der Schweiz häufig wachsenden Sanddorns (Hypophaë rhamnoides), Rochleder in den Blüthen der Roßkastanien, und Hlasiwetz hielt es für identisch mit Rhamnetin, einem aus Xanthorhamnin durch Einwirkung verdünnter Säuren entstehenden Zersetzungsproduct (S. 667), was Bolley bezweifelt. Es scheidet sich beim Zersetzen des Quercitrins, Rutins oder Robinins mittelst verdünnter Säuren in der Lösung zum Theil schon während des Kochens, zum Theil erst bei ihrem Erkalten und längerem Stehen ab.

Quercetin ist ein citronengelbes, aus feinen, kleinen Nadeln bestehendes, geruch- und geschmackloses Pulver, das über 250° unzersetzt schmilzt, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, in höherer Temperatur aber theilweise in gelben Nadeln sublimirt. Ist kaum in kaltem, etwas in siedendem Wasser, leichter in Weingeist löslich, unlöslich in Aether; die wäßrige Lösung schmeckt schwach salzig. Seine Zusammensetzung drücken Zwenger und Dronke durch die Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$ aus; Hlasiwetz giebt ihm die Formel $C_{46}H_{16}O_{20}$ und im lufttrocknen Zustande $C_{46}H_{16}O_{20} . 2HO$, Rigaud $C_{24}H_9O_{11}$ und Stein $C_{20}H_7O_9$.

Quercetin färbt nach Rigaud die Gewebe reiner und lebhafter als Quercitrin. Es löst sich in warmer concentrirter Salzsäure mit orangerother Farbe, auch in heißer Essigsäure; wird durch heiße Salpetersäure in Oxalsäure und wenig Pikrinsäure verwandelt. Seine Lösung reducirt Silberlösung, ferner beim Kochen Goldlösung und eine alkalische Kupferlösung; sie wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, seine weingeistige Lösung durch Bleizuckerlösung ziegelroth gefällt. Es löst sich in wäßrigen Lösungen der Alkalien mit goldgelber Farbe und wird aus der Lösung in Flocken wieder abgeschieden. Wenn Quercetin aber mit sehr concentrirter Kalilauge gekocht wird, so zerlegt es sich nach Hlasiwetz in Phloroglucin (ein unter gleichen Verhältnissen auftretendes Zersetzungsproduct des Phloretins, welches durch Einwirkung verdünnter Säuren auf das in der Wurzelrinde der Aepfel-, Birn- und Pflaumenbäume enthaltene Phloridzin neben Zucker sich bildet), ferner in Quercetinsäure und Alphaquercetin, welches letztere vielleicht mit Luteolin (S. 706) identisch ist.

Die wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliche krystallinische Quercetinsäure, deren Zusammensetzung Hlasiwetz durch die Formel $C_{34}H_{12}O_{16} . 7HO$, Zwenger und Dronke durch $C_{42}H_{14}O_{20}$ ausdrücken, löst sich in wäßrigen Lösungen der Alkalien und bei Luftzutritt wird die Lösung gelb, dann carminroth. Ihre wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauschwarz und bei starker Verdünnung prächtig blau gefärbt.

In der Färberei wird Quercitronrinde zum Gelb-, Braun- und Grünfärben benutzt. Obgleich die damit erzielten Farben wenig haltbar sind, zieht man sie doch dem Gelbholz und Wau vor. Gebeizte wollene, baumwollene, seidene oder leinene Zeuge werden mit der zerkleinerten Rinde, oder der in Leinen eingebundenen Rinde mit Wasser, oder in der filtrirten wäßrigen Abkochung der Rinde gekocht. Und je nach der angewendeten Beize werden die Zeuge gelb, orange, grüngelb, braun oder olivengrün; denn die orangegelbe wäßrige Abkochung der Rinde wird durch Alkalien dunkler gefärbt, durch Kalkwasser gelbroth, Zinnchlorür und Alaun gelb, essigsaure Thonerde und Bleizucker röthlichgelb, Eisensalze olivengrün gefällt. Auch in Verbindung mit Sumach, Gelb- und Rothholz färbt man mit Quercitronrinde mit Zinnsalz oder Alaun gebeizte Zeuge gelb und braun.

Durch Rigaud's Entdeckung, daß das Quercitrin der Quercitronrinde bei Behandlung des letzteren mit verdünnten Säuren sich in Quercetin verwandele, welches reiner und lebhafter färbe, als Quercitrin selbst, wurde im Jahre 1855 Leesching veranlaßt, sich für England ein Verfahren auf Vergrößerung des Färbevermögens der Quercitronrinde patentiren zu lassen. Es besteht im Wesentlichen darin, die Quercitronrinde entweder nur mit verdünnten Säuren zu kochen, oder dieses Kochen erst nach ihrer Behandlung mit Alkalien vorzunehmen. Man mischt in einem hölzernen Bottich, oder in einer Bleipfanne, die etwa 80 Ctnr. Wasser fassen kann, 40 bis 50 Ctnr. Wasser und 1 Ctnr. concentrirte Schwefelsäure, oder 2 Ctnr. Salzsäure von 1,192 spec. Gew. mit 5 Ctnr. gemahlener Quercitronrinde und leitet durch die gut umgerührte Mischung Dampf. Die eine Stunde lang gekochte Mischung wird dann in einem hölzernen Trog mit zweimal so viel kaltem Wasser vermischt, als man zuerst genommen hatte. Die nach dem Erkalten und ruhigem Stehen der Mischung sich am Boden sammelnden festen Stoffe aber werden von der darüber stehenden sauren Flüssigkeit getrennt, noch einige Male mit Wasser ausgewaschen,

dann auf Leinen gesammelt, gepreßt und entweder gleich so oder nach dem Trocknen in einer 100° nicht übersteigenden Temperatur zum Färben verwendet. Oder: Man kocht 5 Ctnr. gemahlene Quercitronrinde ¼ Stunde mit einer Lösung von 30 Pfd. krystallisirter Soda in 40 Ctnr. Wasser, setzt dann 122 Pfd. concentrirte Schwefelsäure oder 244 Pfd. Salzsäure hinzu, läßt die Mischung noch ¾ Stunden kochen und behandelt sie wie vorhin angegeben.

Leeshing nennt das in dieser Weise gewonnene Product Quercitrin. Von der Quercitronrinde unterscheidet es sich dadurch, daß es von den beim Färben nachtheilig wirkenden Gerbstoff und Kalk frei ist, denn ersterer geht als Gallussäure (S. 663), letzterer als Gips oder Chlorcalcium in die wegzugießende saure Lösung; ferner daß sein Farbstoff eine größere Verwandtschaft zu Beizen hat, auch beim Färben lebhaftere und reinere Nüancen giebt, weil er Quercetin ist.

Ein ähnliches Product wie Leeshing erhielten Schäfer, als er 100 Th. Quercitronrinde, 280 Th. Wasser und 25 Th. Schwefelsäure (1,83 spec. Gew.) 2 Stunden lang kochte, und Schlumberger, als er eine gleiche Menge Rinde mit 300 Th. Wasser und 15 Th. Schwefelsäure (1,83 spec. Gew.) im Wasserbade erhitzte. In letzterem Falle war die Rinde fast gerbstofffrei, aber ihr Kalkgehalt nicht verringert. Sie nennen ihr Product Quercetin. Schlumberger's Quercetin erwies sich beim Färben viermal so ergiebig, als Schäfer's und Leeshing's Präparat, und hatte halb so großes Färbevermögen als reines Quercitrin.

Auch Extracte der Quercitronrinde werden in der Färberei verwendet; ferner die wäßrige trübe Lösung einer als Flavin bezeichneten Substanz, die von Amerika aus in den Handel gebracht wird und als feines, leichtes, dunkelbraunes Pulver erscheint, dessen Färbevermögen das der Quercitronrinde ums 16-fache übersteigt. Während König im Flavin Quercitrin fand und erst nach seinem Behandeln mit Säuren daraus Quercetin gewann, fanden Bolley und Brunner letzteres schon im Flavin fertig gebildet. Man darf annehmen, daß das Flavin des Handels theils ein durch Behandeln der Quercitronrinde mit Wasser gewonnenes Extract, theils ein durch Behandeln der Rinde mit Säuren oder mit Alkalien und Säuren gewonnenes Product ist, zumal, weil auch seine wäßrige Lösung im Wesentlichen sich wie die eines wäßrigen Quercitronrindenauszuges gegen Metallsalze verhält, auch Hochstättler und Oehler durch Ausziehen der Rinde mit Sodalösung und Fällen des Auszuges mit verdünnter Schwefelsäure einen nach dem Trocknen dem käuflichen Flavin ähnlichen Niederschlag erhielten.

Der Werth einer Quercitronrinde ergiebt sich annähernd schon aus ihrem Aussehen. Eine gute Rinde ist blaßgelb, im gemahlenen Zustande zeigt sie viel feines Pulver. Ihr Farbstoff, von dem sie 3 Mal mehr als Gelbholz und 10 Mal mehr als Wau enthalten soll, wird entweder durch Darstellung desselben direct bestimmt, einfacher aber durch vergleichende Färbeversuche an Zeugen ermittelt. Eine Beimischung von Sand, Thon u. s. w. ergiebt eine Aschenbestimmung, einen zu hohen Wassergehalt der bei 100° eintretende Gewichtsverlust der zerkleinerten Rinde. Eine Verfälschung des Quercitronextractes, wie sie mit Dextrin, Leim u. dgl. vorkommt, wird auch am besten indirect durch Ermittlung seines Färbevermögens ermittelt.

Lo-kao; Chinesisch-Grün. Ist ein Farbelack, der in China aus der Zweig- und Wurzelrinde (vielleicht auch aus den Blüthen und Beeren) einiger in China Lo-chou genannten Rhamnusarten, nach Decaisne Rhamnus utilis und R. chlorophorus, dargestellt wird. Nach Angaben des Pater Hélot wird Lo-kao zu Azé, einem in der Provinz Tché-Kiang, 6 bis 8 Meilen von Kia-Hin-Fou gelegenen großen Flecken, in großem Maßstabe dargestellt, und zwar wird es hier wie überhaupt in China nach einem von der Lyoner Handelskammer veröffentlichten, von Rondot gefertigten Bericht in folgender Weise erhalten:

Die Rinde der erwähnten Sträucher wird mit heißem Wasser ausgezogen und in die Abkochung sogleich direct, oder nachdem sie noch einige Tage über der ausgekochten Rinde gestanden hat, oder nachdem sie nach Singlair's Angaben mit etwas Potasche oder Alaun vermischt und vom dadurch entstandenen Bodensatz abgegossen ist, ungebeiztes Baumwollenzeug getaucht. Dieses wird Abends auf Rasen ausgebreitet; es färbt sich auf der nach oben gekehrten Seite während Nacht grün, wird vor Sonnenaufgang wieder fortgenommen, getrocknet und nun in derselben Weise noch viele Male in die Rindenabkochung eingetaucht, jedesmal am Abend bis zu Sonnenaufgang auf Rasen ausgebreitet und getrocknet, bis es endlich gleichsam mit Farbstoff überladen ist. Dann erst wird das Baumwollenzeug in kaltem Wasser gewaschen. Das Wasser bringt man dann im Kessel zum Kochen, legt oben auf die siedende Flüssigkeit eine Lage Baumwollengarn, und wenn nun so beim Sieden der Flüssigkeit endlich das Garn ganz stark mit Farbstoff bedeckt ist, so wäscht man es unter Schlagen und Auswinden in wenig kaltem Wasser aus, sammelt den im Wasser sich abscheidenden Farbstoff auf Papierblätter, die über eine Lage Asche ausgebreitet sind, und läßt ihn hier trocknen. Löst man ihn in möglichst wenig Potaschelösung oder Essigsäure und mischt die filtrirte Lösung mit Wasser, so scheidet es sich nach Persoz reiner, jedoch nicht frei von erdigen Theilen, in lockeren Flocken ab.

Der Farbstoff des Lo-kaos scheint demnach nicht schon als solcher in der Rhamnusrinde zu existiren, sondern erst unter Einfluß der Luft aus einem Bestandtheil der Rinde zu entstehen, denn das über Nacht der Luft ausgesetzte gefärbte Zeug wird erst während seines Liegens grün.

Nach Persoz erscheint das Lo-kao in flachen, etwas gebogenen 1 bis 4 Millimeter dicken Scheibchen verschiedener Größe, deren blaue Farbe gleichzeitig violett und grün schimmert; es giebt auf Papier beim Reiben einen meergrünen Strich, ist schwer zu pulvern, vertheilt sich in Wasser sehr fein, ohne sich darin völlig zu lösen, ist unlöslich in Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen, Schwefelkohlenstoff. Es enthält etwa 62 Proc. Farbstoff, 3,4 Proc. Wasser und hinterläßt 28,6 Proc. Asche, die hauptsächlich aus Thon, Kalk, weniger phos-

phorsaurem Kalk und Eisenoxyd und etwas phosphorsauren Alkalien bestand.

In Wasser vertheiltes Lo-kao wird bald blutroth, riecht dann hepatisch und löst sich in einer Lösung von essigsaurem Kalk, in der es sonst kaum löslich ist; es löst sich in Essigsäure, ähnlich wirken verdünnte Mineralsäuren, aber in solcher Lösung zersetzt es sich bald; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure scheidet die Lösung einen eisengrauen Niederschlag ab, der mit Ammoniak blau oder blauviolett, mit Schwefelammonium purpurroth, mit Zinnchlorür lachsfarben wird und sich in Seifenlösung mit grüner Farbe löst, die durch Schwefelammonium in Roth, durch Zinnsalz in Rosa umgewandelt wird. Es ist in kohlensauren, phosphorsauren und borsauren Alkalien löslich und wird durch mehr Wasser reiner denn zuvor aus der Lösung wieder abgeschieden; Natronlauge zersetzt es, giebt damit eine braune Lösung, Schwefelammonium färbt seine grüne Mischung in Wasser purpurroth, Zink- und Magnesiasalze färben sie blau; Alaunlösung löst es leicht mit blauer Farbe. Reducirend wirkende Substanzen, wie z. B. schweflige Säure, färben es in Wasser vertheilt blutroth, oxydirend wirkende aber, wie z. B. Salpetersäure, färben es schließlich rosenroth. Aus seiner Lösung in einer sauren Zinnsalzlösung scheidet Wasser einen ponceaurothen Niederschlag aus, der in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff orangefarben wird, ohne daß sich dabei Schwefelzinn bildet.

Aus einer Auflösung des Lo-kaos in Alaunlösung fällt Sodalösung einen grünen Lack; seine Lösung in Essigsäure scheidet auf Zusatz von Zinnsalz und Salmiak und hinterher von etwas essigsaurem Natron einen blauen Lack aus; und wird eine einige Zeit gestandene oder mit reducirenden Substanzen behandelte Mischung von Lo-kao in Wasser mit essigsaurem Kalk versetzt, so erhält man einen tiefblauen, etwas violetten Lack.

Das in China viel zum Färben von Baumwoll- und Seidenstoffen verwendet werdende Lo-kao fand auch in Europa seiner Zeit trotz seines hohen Preises viele Anwendung zum Grün- und Blaufärben gebeizter Zeuge, weil es sehr schöne Farben gab, von denen das Grün selbst bei Lampenlicht grün erschien; aber obgleich sein Preis von etwa 500 Frcs. pro Kilogr. schon in wenigen Jahren auf 100 Frcs. und weniger pro Kilogr. herabsank, so ist es doch jetzt mehr in den Hintergrund getreten, weil die damit erzielten Farben sich als wenig haltbar im Sonnenlicht und künstlichen Licht erwiesen. In der Seidenfärberei wurde es zuerst 1855 von Guinon in Lyon benutzt, der damit geschnittenen und ungeschnittenen Sammet, auch glatte Seidenzeuge färbte; auch von anderen, namentlich französischen Seidenfärbern wurde es eine zeitlang gern verwendet. Ganz besonders eignet es sich aber zum Färben feiner Baumwollstoffe, und mit Vortheil hat man es selbst oder den damit dargestellten Alaunlack in den Zeugdruckereien verwendet. Schwieriger ist die Lo-kao-Färberei auf Wolle.

Der hohe Preis des Lo-kaos bei seinem verhältnißmäßig starken Verbrauch ließen bald den Wunsch nach einem billigeren, aber gleich brauchbaren Farbmaterial aufkommen, und so setzte schon 1857 die Handelskammer zu Lyon einen Preis von 6000 Frcs. aus für die Darstellung eines dem Lo-kao gleichen Farbstoffs aus einheimischen Rhamnusarten oder anderen Pflanzen, unter der Bedingung, daß die Kosten seiner Darstellung 100 Frcs. pro Kilogr. nicht übersteigen. Diese Preisaussetzung gab zunächst Veranlassung zu Versuchen über die Gewinnung der

Farbstoffe der Rhamnusarten. Michel stellte zuerst Versuche an mit der Rinde von Rhamnus alaternus, R. frangula (Faulbaum) und R. cathartica, indem er durch deren wäßrige Abkochung wiederholt Baumwolle passiren ließ, sie während der Nacht auslegte, kurz sie wie in chinesischen Färbereien gebräuchlich behandelte, aber das Zeug erhielt einen graubräunlichen Stich, den freilich Alaunlösung fortnahm, aber nicht, ohne auch etwas vom Grün fortzunehmen. Darauf untersuchte Phipson den Farbstoff im Bast und der Markhülle der Zweige von Rhamnus frangula und fand ihn identisch mit dem von Buchner in der Rinde vom Kreuzdorn (R. cathartica) gefundenen Rhamnoxanthin; gleichzeitig untersuchte Rommier den grünen Farbstoff aus R. cathartica, prüfte dessen Färbevermögen und kam dabei zu dem Resultat, daß er nicht ganz, aber nahezu das chemische Verhalten des Lo-kao zeige. Endlich aber fand Charvin in Lyon den Weg, aus der Rinde des Kreuzdorns (R. cathartica *L.*) Lo-kao zu bereiten. Er brachte die Rinde in siedendes Wasser, ließ sie damit einige Minuten sieden und einen Tag mit der Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäße stehen. Dann wurde die bräunlichgelbe Flüssigkeit mit Kalkwasser gemischt, wodurch sie brauner und röthlich wurde, und sogleich in flachen Schüsseln vertheilt einige Stunden der Luft und dem Lichte ausgesetzt, wodurch sie allmälig dunkelgrün wurde und eine Substanz von derselben Farbe abschied. Der Inhalt der Schüsseln wurde dann in Glasgefäßen vereinigt, mit kohlensaurem Kali vermischt, der entstandene grüne Niederschlag auf einem Filter gesammelt, das auf einer Unterlage von Holzasche ausgebreitet war, und hier getrocknet.

Obgleich Charvin's Grün nur 52,5 Proc. Farbstoff, Lo-kao aber 62 Proc. enthielt, obgleich die Zusammensetzung seiner Asche von der des Lo-kaos beträchtlich abwich, so zeigte sich doch der darin enthaltene grüne Farbstoff in Bezug auf seine chemischen Eigenschaften mit dem des Lo-kaos identisch; die damit angestellten Färbeversuche waren so befriedigend, daß die mit Charvin's Grün und mit Lo-kao gefärbten Proben sowohl in Bezug auf ihr Ansehen am Tage und bei künstlicher Beleuchtung, als auch in Bezug auf ihre Echtheit vollkommene Aehnlichkeit zeigten; und da nun auch die Darstellung des Charvin'schen Grüns eine solche war, daß man es in genügender Menge und verhältnißmäßig billig darstellen konnte, so bewilligte die Commission der Handelskammer in Lyon an Charvin den ausgesetzten Preis.

Der Farbstoff des echten Lo-kaos und des Charvin'schen Grüns ist wohl im Wesentlichen das in Wurzel- und Stammesrinde von Rhamnus cathartica und Rhamnus frangula enthaltene Rhamnoxanthin oder Frangulin, das nach Casselmann theilweis erst beim Liegen der Rinde aus einem amorphen, harzigen Stoff zu entstehen scheint. Und daher läßt sich schon

von vornherein schließen, daß Lo-kao nicht nach der von Leuchs empfohlenen Methode erhalten werden kann, nach der ein wäßriger alkalischer Auszug von Brennnesseln, Schafgarbe, Labkraut, Schlüsselblumen und Kaffeebohnen nur der Luft ausgesetzt zu werden braucht. Diese ersteren Pflanzen enthalten Chlorophyll, die Kaffeebohnen Viridinsäure, mit denen sich grün färben läßt, aber bis jetzt ist darin kein Rhamnoranthin aufgefunden.

Dalleochin, Chiningrün. Das in der Rinde einer in Südamerika wachsenden Cinchonaart, der Königschina (Cinchona Calisaya *Weddel*) vorkommende Alkaloid Chinin (Bd. I. S. 1321) liefert ein grünes Farbmaterial. Aus der Lösung des schwefelsauren Chinins hatten bereits 1840 Brandes und Leber durch Chlorwasser und Ammoniak einen grünen, als Thalleiochin (von *θαλλειν* grünen) bezeichneten Stoff erhalten, den Köchlin 1860 im Großen darzustellen lehrte und als Dalleochin in der Färberei anwandte. Man nimmt nach Köchlin's Angaben:

10 Grm. schwefelsaures Chinin,
2 Liter Wasser,
0,128 Liter Chlorkalklösung,
0,032 Liter Salzsäure,
0,192 Liter Ammoniaklösung,

erhitzt das Ganze bis 25° und sammelt die beim Erkalten sich ausscheidende Verbindung auf einem Filter.

Dalleochin erscheint als ein grünes Harz, das beim Erhitzen schmilzt und sich zuletzt zersetzt. Es ist in Wasser, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl unlöslich, in Weingeist und Holzgeist, auch in Glycerin löslich. Essigsäure färbt es blau; Mineralsäuren lösen es mit brauner Farbe und beim Neutralisiren der Lösung wird sie wieder grün. Seine Lösung wird durch Aetzalkalien gefällt, durch Zinnchlorür entfärbt, durch Quecksilberchlorid blaßgrün gefällt, durch Alaun und salpetersaures Silber nicht verändert.

Die mit Wasser vermischte weingeistige Lösung des Dalleochins färbt Seide, Wolle und mit Eiweiß imprägnirte Baumwolle lichtgrün, kann auch mit Eiweiß verdickt als Druckfarbe verwendet werden.

Catechu, japanische Erde. Ist das trockne Extract des Kernholzes einer in Ostindien, vorzüglich in Bengalen, Bombay, Misore und auf den ostindischen Inseln wachsenden Mimose, der Catechu-Acacie, Acacia catechu *Willd.* Der Stamm dieses 15 bis 20 Fuß hohen Baumes wird zur Zeit, wo er am saftreichsten ist, sorgfältig von feinem äußeren, weißen Holz befreit, dann sein inneres Holz zerkleinert in irdenen, unglasirten Töpfen mit Wasser ausgekocht und dieser Auszug erst über freiem Feuer, zuletzt in flachen Schalen unter öfterem Umrühren an der Sonne bis zu einer knetbaren Masse eingedampft. Diese wird auf mit Asche und Kuhmist bestreuten Matten noch weiter in der Sonne eingetrocknet, endlich in viereckige Stücke von 4 bis 5 Unzen Gewicht mit Bindfaden zerschnitten und an der Luft noch mehr ausgetrocknet. In Körben und Säcken verpackt wird es von Singapore, das beste aus Pegu über Kalkutta, nach London, Amsterdam und Hamburg gebracht, gewöhnlich als

Catechu aus Bombay bezeichnet. Es ist eine gleichförmige dunkelbraune, auf dem Bruch unebene, schwach glänzende, geruchlose, anfangs herbe und bitter, hinterher schwach veilchenartig schmeckende Masse von 1,39 spec. Gew.

Außer diesem echten Catechu kommen im Handel noch einige Catechuarten für sich oder mit ersterem gemischt vor, welche von anderen Pflanzen abstammen, aber doch bei ähnlicher Zusammensetzung ebenso gebraucht werden, wie echtes Catechu. Dahin gehören:

Bengalisches Catechu; soll das Extract der Betelnüsse, der Früchte der Areca-Palme (Areca guvaca) sein. Es kommt in zollgroßen, würfelförmigen, geruchlosen, süßlich schmeckenden Stücken vor, die chocoladebraun, heller als Bombay-Catechu sind, abwechselnd hellere und dunklere Lagen auf ihrem glanzlosen Bruch zeigen, meistens mit Sand, Reishülsen und anderen vegetabilischen Ueberresten gemengt sind und 1,28 spec. Gew. besitzen.

Gambir-Catechu, Gambeer; soll das Extract der Blätter der auf Sumatra, Malakka, Pulo-Pinang, Singapore und den molukkischen Inseln wachsenden Uncaria Gambir *Roxb.* und Uncaria acida *Roxb.* sein. Es erscheint in würfelförmigen, 1 bis 1½ Zoll dicken Stücken, ist außen braun, innen heller bis blaß graugelb, auf dem Bruch matt und erdig, schmeckt schwach bitter, aber sehr zusammenziehend, zeigt sonst die Eigenschaften des echten Catechus.

Catechu löst sich größtentheils in Wasser, bis auf etwaige fremde Beimengungen ganz in Weingeist, theilweis in Aether. Die braunrothe Farbe der etwas sauer reagirenden Lösung wird durch Säuren erhöhet, durch Alkalien verdunkelt, die Lösung durch Eisensalze grünlichbraun, Zinnsalze bräunlichgelb, Bleisalze ziegelroth, Kupfersalze und chromsaures Kali braun gefällt.

Hauptbestandtheile des Catechus sind die Catechusäure oder das Catechin, und eine braune, in ihrer Lösung durch Leim fällbare Substanz, die Catechugerbsäure, die durch Einwirkung der Luft aus ersterer zu entstehen scheint.

Catechusäure wurde 1830 von Nees v. Esenbeck entdeckt, u. A. von Svanberg, Zwenger, Neubauer und neuerdings von Kraut und van Delden untersucht. Zu ihrer Gewinnung erschöpft man Catechupulver mit Aether, verdunstet den Auszug, kocht den bleibenden Rückstand mit 7 Th. Wasser, filtrirt die noch heiße Lösung in eine ganz damit sich füllende Flasche und sammelt die darin nach einigen Tagen abgeschiedene Catechusäure. Oder: Man entzieht zuerst dem Catechupulver mit kaltem Wasser die Catechugerbsäure, kocht es dann mit 8 Th. Wasser aus, krystallisirt die beim Erkalten der Lösung sich abscheidende Catechusäure aus heißem Wasser unter Zusatz von unter Wasser aufbewahrter reiner Thierkohle um, preßt sie möglichst stark aus und trocknet sie neben Schwefelsäure.

Die Catechusäure bildet sehr kleine, weiße, seidenglänzende Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, bei 217° schmelzen, bei noch höherer Temperatur unter Hinterlassung von schwer verbrennlicher Kohle unter anderen Producten Brenzcatechusäure (Brenz-

catechin) geben. Löst sich schwer in kaltem, sehr leicht in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, schwerer in kaltem, aber leicht in kochendem Aether. Ihre Zusammensetzung entspricht nach Neubauer der Formel: $C_{17}H_9O_7 . 3HO$. Die so gewonnene Catechusäure ist jedoch nach Strecker's Ansicht ein Gemenge zweier Säuren, der Deuterocatechusäure = $C_{16}H_8O_8 . 2HO$ und der Tritocatechusäure = $C_{18}H_{10}O_8 . 2HO$, die in den verschiedenen Catechusorten vorkommen, schwer von einander zu trennen sind und sowohl mit einander, als mit der beim Schmelzen von Piperinsäure (aus schwarzem Pfeffer darzustellen) mit Kalihydrat entstehenden Protocatechusäure = $C_{14}H_6O_8 . 2HO$ homolog sind, d. h. sich bei gleichem chemischen Verhalten durch eine Zusammensetzungsdifferenz von C_2H_2 von einander unterscheiden. Kraut und van Delden aber halten die Existenz zweier Catechusäuren im Catechu für unwahrscheinlich; sie nehmen nur eine Catechusäure an und drücken ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{24}H_{12}O_{10} . 4HO$ aus.

Die Catechusäure färbt sich in feuchter Luft unter Sauerstoffaufnahme roth; löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter theilweiser Zersetzung, in Salpetersäure unter Bildung eines der Pikrinsäure ähnlichen Products; giebt mit wäßrigen Lösungen der Alkalien und kohlensauren Alkalien Lösungen, von denen erstere beim Stehen an der Luft und Mischen mit Salzsäure Japonsäure, letztere unter gleichen Umständen Rubinsäure abscheidet. Ihre wäßrige Lösung wird durch Leimlösung erst bei längerem Kochen an der Luft gefällt und braun gefärbt. Sie färbt sich mit Eisenchlorid grün, giebt mit Eisenoxydoxydulsalzen einen grünschwarzen, mit saurem chromsaurem Kali einen gelbbraunen Niederschlag, scheidet auf Zusatz von Bleizuckerlösung weißes Bleisalz ab und reducirt alkalische Kupferlösung sogleich, in der Siedhitze auch Lösungen edler Metalle.

Eine wäßrige Lösung der Catechusäure wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, eine weingeistige Lösung beim Einwirken von Salzsäure- und Wasserstoffgas in gleicher Weise zersetzt: Es bildet sich aus der Catechusäure unter Wasseraustritt Catechuretin, dessen Zusammensetzung bei 100° Neubauer durch die Formel $C_{17}H_7O_7$, Kraut und van Delden durch $C_{24}H_{10}O_8$ ausdrücken. Das von Neubauer entdeckte Catechuretin hatte übrigens Sacc schon im unreinen Zustande beim Kochen von gelbem Catechu mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und für den färbenden Bestandtheil des Catechus angesehen.

Catechugerbsäure ist der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil des Catechus; sie bildet sich bei längerem Kochen einer wäßrigen Lösung von Catechusäure an der Luft, ist aber bis jetzt noch nicht rein dargestellt. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; ihre wäßrige Lösung wird durch Leimlösung, nicht durch Brechweinsteinlösung, aber durch Eisenchloridlösung grün gefällt. Sie steht nicht in derselben Beziehung zur Catechusäure, wie Galläpfelgerbsäure zur Gallussäure; denn sie zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in Catechusäure und Zucker, wie jene unter gleichen Umständen in Gallussäure und Zucker. Davy fand im Catechu von Bombay 54,4, im bengalischen Catechu 48,2 und Nees im Gambir 36 bis 40 Proc. Catechugerbsäure.

Der Werth eines Catechus wird sich schon nach seiner äußeren Beschaffenheit, nach Härte, Farbe, Geschmack, Löslichkeit in Wasser und Weingeist u. dgl. beurtheilen lassen; echtes Catechu zerfließt auf der Zunge, unechtes klebt an derselben an. Verfälschungen mit trocknem Blut, Zucker, werden an dem eigenthümlichen Geruch zu erkennen sein, den solches Catechu beim Verbrennen entwickelt; Sand, Thon, Ocker bleiben beim Verbrennen des damit verunreinigten Catechus als Asche zurück.

In der Färberei wird Catechu für schwarze, braune grüne und viele gemischte Farben verwendet. In Indien ist es schon sehr lange zum Färben benutzt, in Europa erst seit 1829. Die damit erzielten Farben sind echt. Auch die wäßrige Lösung des beim Einwirken von Salpetersäure auf Catechu entstehenden der Pikrinsäure ähnlichen Products läßt sich wie diese zum Gelbfärben benutzen.

Lack-Dye, Färberlack, Lack-Lack. Ist ein aus Gummilack dargestelltes rothes Farbmaterial.

Dieser Gummilack ist eine rothe harzige Masse, welche aus einigen in Ostindien, namentlich in Pegu, Siam, Assam, Bengalen, am meisten in den Wäldern von Sylet und Burdwan wachsenden Bäumen, ausfließt, nachdem ihre Rinde durch den Stich einiger zur Gattung der Schildläuse gehörenden Insecten, der Lackschildläuse (Coccus Lacca *Kerr*) durchbohrt worden ist. Diese Bäume sind: der Boinam- oder indische Gottesbaum (Ficus religiosa *L.*), der indianische Feigenbaum oder Bhur-Baniambaum (Ficus indica *L.*), der indianische Apfelbaum (Rhamnus jujuba *L.*), der Biharbaum (Croton lacciferum *L.*) u. a. An ihren Zweigen und Aesten finden sich besonders die weiblichen Schildläuse in großer Menge. Nachdem im November und December sich die jungen Insecten nach den saftigen Zweigen und Aesten gezogen haben, um von deren Milchsafte zu leben, werden sie schon im Januar von diesem hervorquellenden, den Gummilack bildenden Saft bedeckt, sie trocknen damit ein; es bilden sich Höhlen und Zellen, in denen die bereits befruchteten Weibchen mehr und mehr anschwellen; im März ist ein glatter Sack gebildet, der einen schönen rothen, zur Ernährung der Insecten dienenden Saft enthält. Die sich gegen October in dieser Zelle entwickelnden 20 bis 30 Larven verzehren diesen Saft, entschlüpfen ihrer Hülle; dann werden die mit letzteren bedeckten Zweige abgebrochen und gesammelt. Im Handel werden unterschieden:

Stock- oder Stangenlack. Die im März und October abgebrochenen, mit Harz bedeckten Zweige. Dieses Harz ist hart, dunkelroth, durchscheinend, besonders auf dem Bruch glänzend, läßt die Zellen der Insecten erkennen, wird beim Käuen weich, färbt den Speichel violettroth, schmeckt schwach bitter und adstringirend, entwickelt auf Kohlen geworfen einen angenehmen Geruch. Es ist in Wasser unlöslich, färbt dieses aber beim Kochen damit roth, ist in Weingeist theilweis, in flüchtigen und fetten Oelen nicht löslich. Enthält 10 Proc. Farbstoff, 80 Proc. Harz u. s. w.

Der beste Stocklack kommt von Siam, der schlechteste von Bengalen.

Körnerlack. Das von den Zweigen abgeklopfte, in kleine Stücke zerstoßene Harz, das nicht selten schon durch Behandeln mit warmem Wasser wenigstens theilweis seines Farbstoffs beraubt ist. Enthält selten über 2,5 Proc. Farbstoff.

Der Stocklack wird nur in Indien zur Gewinnung des Lack-Dye in folgender Weise behandelt: Man bringt ihn gröblich zerstoßen in große Behälter, bewegt ihn darin mehrere Stunden mit warmem Wasser, damit sich sein Farbstoff in diesem vertheile, läßt die vom Harz abgegossene Flüssigkeit in Kesseln über freiem Feuer oder in flachen Gefäßen an der Sonne verdunsten und formt das zurückbleibende Lack-Dye in flache, 2 Quadratzoll große, 1/4 Zoll dicke Kuchen. Es wird der Stocklack auch wohl mit Sodalösung erschöpft, um mehr Farbstoff zu gewinnen, und dieser Auszug verdunstet als Lack-Dye in den Handel gebracht. Lack-Dye enthält etwa 50 Proc. Farbstoff, 25 Proc. Harz, 22 Proc. erdige Substanzen.

Der mit Wasser erschöpfte, seines Farbstoffs größtentheils beraubte Stocklack kommt geschmolzen und in dünnen leicht zerbrechlichen Scheiben erstarrt als Schellack im Handel vor.

Lack-Dye, welches hauptsächlich von Kalkutta nach London und Hamburg exportirt wird, wurde zuerst in Ostindien von Stephens dargestellt und ist dort schon seit langer Zeit, ebenso in Persien, der Türkei u. a. O. zum Scharlach- und Carmoisinrothfärben der Baumwolle und Seide verwendet. Ende des vorigen Jahrhunderts kam es nach Europa, fand erst wenig Beachtung; als aber auf Veranlassung der ostindisch-englischen Compagnie günstig ausfallende Färbeversuche damit angestellt waren, da fand es rasch Aufnahme und anstatt der Cochenille Verwendung. Seine Lösung in Salzsäure wird hauptsächlich zum Rothfärben von mit Weinstein und Zinnchlorid gebeizten Zeugen und Garnen benutzt.

Der Farbstoff des Lack-Dye besitzt ähnliche Eigenschaften, wie der der Cochenille, das Carmin; doch ist über seine Natur bis jetzt Nichts bekannt, seine Uebereinstimmung mit diesem nicht festgestellt. Die Güte des Lack-Dye läßt sich nach seinem Aeußern beurtheilen, da dieses je nach seiner Darstellung und der dabei verwendeten Sorte Gummilack variirt. Zur Werthbestimmung desselben ist daher nur eine vergleichende Prüfung seines Färbevermögens für Gewebe zu empfehlen.

3) Farbstoffe aus Blättern, Blüthen, Früchten und Samen. — Aloë. Ist der erhärtete Saft der Blätter mehrerer am Cap wildwachsenden, nach Ost- und Westindien, Aegypten und Griechenland verpflanzten, zu den Asphodeleen gehörenden Aloearten. Zur Gewinnung guter Aloe werden die Blätter, unter deren Epidermis die mit einem bräunlichgelben, sehr bitter schmeckenden Saft gefüllten Gefäße liegen, dicht am Schaft abgeschnitten, aufgehangen, der daraus fließende Saft in Kürbisschalen aufgefangen und an der Sonne eingetrocknet; zur Gewinnung schlechterer Aloe werden die Blätter aber gepreßt oder gar mit Wasser ausgekocht und Saft oder Auszug verdampft. Im Handel kommen vor:

Cap-Aloe. Wird aus den Blättern der Aloe spicata, Aloe arborescens, Aloe Lingua u. a. bereitet, kommt vom Cap in Kisten von 150 bis 200 Pfd. oder in Kürbisschalen, bildet unregelmäßige, spröde, glänzende, durchscheinende, braunrothe, in auffallendem Licht grünlich schwarzbraune Stücke, die widrig riechen, sehr ekelhaft bitter schmecken, beim Aufbewahren langsam auseinander fließen, beim Zerreiben ein gelbgrünes Pulver geben, in der Wärme erweichen, beim Erhitzen verkohlen und wie Harz verbrennen. Sie löst sich nur theilweis in kaltem, vollständig in heißem Wasser und in Weingeist; ihre mit heißem Wasser bereitete Lösung scheidet beim Erkalten Harz ab.

Socotrinische Aloe. Aus den Blättern der Aloe socotrina bereitet, kommt über Triest und Livorno von der Insel Socotrina, gleicht der vorigen, ist nur weniger glänzend und fließt beim Aufbewahren nicht wie diese auseinander.

Leber-Aloe. Aus den Blättern von Aloe vulgaris auf die Weise gewonnen, daß man sie quetscht, preßt und den Saft an der Sonne eintrocknen läßt. Kommt von Ostindien, Aegypten, Griechenland meistens in Kürbisschalen verpackt, ist leberfarbig, undurchsichtig, wenig glänzend, spröde, riecht weniger widrig, als die vorherige Sorte, und löst sich nicht vollständig in Weingeist.

Barbados-Aloe. Der aus in kochendes Wasser getauchten Blättern der Aloe arborescens ausgepreßte und eingetrocknete Saft, kommt von Ostindien, Arabien; ist schwarzbraun, matt, kaum durchscheinend, riecht widrig, löst sich nicht ganz in Weingeist.

Zu den hauptsächlichsten Bestandtheilen der Aloe gehören das Aloïn (Aloebitter) und das Aloeharz. Ersteres ist nach Stenhouse in dem mit kaltem Wasser bereiteten Auszuge der Aloe enthalten und scheidet sich (wenn Barbados-Aloe angewendet war) aus diesem nach vorsichtigem Verdunsten im luftverdünnten Raum und mehrtägigem Stehen in kleinen, gelben, körnigen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser blaßgelb erhalten werden, die purgirende Wirkung der Aloe bedingen und der Formel $C_{34}H_{18}O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt sind. Letzteres ist dagegen der in kaltem Wasser unlösliche, aber in heißem Wasser und Weingeist lösliche Bestandtheil der Aloe, der von Winckler für eine Säure, von Bley für ein Gemenge zweier Säuren angesehen, aber nicht weiter untersucht ist; wegen seiner Löslichkeit in heißem Wasser dürfte er wohl auch nicht als ein eigentliches Harz angesehen werden. Wenn man eine Untersuchung von Uler über den frischen Aloesaft zu Grunde legt, so berechnet sich der Inhalt einer daraus gewonnenen Aloe zu 69,2 Proc. Aloin, 25,6 Proc. Harz und außerdem noch 5,2 Proc. Eiweiß; jedoch wechselt dieses Verhältniß in den Bestandtheilen je nach der Abstammung der Aloe.

Sowohl Aloin als Aloeharz lassen sich als Farbstoffe betrachten, da ihre Lösungen ebenso wie Aloelösung die verschiedensten Zeuge gelb färben. Aber diejenigen Farbstoffe, welche gewöhnlich bei Verwendung der Aloe die Zeuge färben, sind in der Aloe nicht fertig gebildet,

sondern werden erst daraus durch Einwirkung der Salpetersäure neben Pikrinsäure (s. unten) und Oxalsäure erzeugt. Es sind dieses Aloetinsäure und Chrysaminsäure.

Aloetinsäure bildet sich bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe. Sie ist von Schunck entdeckt und wird erhalten, wenn man 1 Th. Aloe mit 8 Th. concentrirter Salpetersäure erwärmt, nach beendigter Einwirkung die Lösung in gelinder Wärme bis zur Ausscheidung eines gelben Pulvers verdunstet, die abgekühlte Lösung noch mit Wasser vermischt, das ausgeschiedene gelbe Pulver nun sammelt, mit Wasser wäscht und mit siedendem Weingeist behandelt. Während Chrysaminsäure fast ungelöst bleibt, lösen sich Aloetinsäure neben Aloeresinsäure auf, und erstere krystallisirt aus der erkaltenden, filtrirten weingeistigen Lösung aus, während letztere in Lösung bleibt. Die durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist von Chrysaminsäure ganz zu befreiende Aloetinsäure ist ein krystallinisches, orangegelbes Pulver, das wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist löslich ist. Bei 120° getrocknet entspricht nach Mulder ihre Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_2(NO_4)_2O_2.HO$; sie ist demnach eine Binitroverbindung (eine nach der Formel $C_{14}H_4O_2$ zusammengesetzte Verbindung, in der 2 At. H durch 2 At. NO_4 substituirt sind). Sie bildet mit Basen Salze, löst sich in Natron- oder Kalilauge mit rother, in wäßriger Ammoniakflüssigkeit mit violetter Farbe.

Chrysaminsäure bildet sich bei längerer Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe oder Aloetinsäure neben Pikrinsäure und Oxalsäure, ferner auf Aloin, aber ohne gleichzeitige Bildung von Pikrinsäure, dann nach Warren de la Rue und H. Müller beim Einwirken rauchender Salpetersäure auf die im Rhabarber vorkommende Chrysophansäure. Sie ist von Braconnot entdeckt, von Schunck und Mulder untersucht und folgendermaßen dargestellt: In einer geräumigen Retorte wird 1 Th. Aloe mit 8 Th. concentrirter Salpetersäure bis zur eintretenden Reaction gelinde erwärmt, nach beendeter Reaction vom Inhalt der Retorte fast alle Salpetersäure abdestillirt, der Rückstand nochmals mit 3 bis 4 Th. Salpetersäure übergossen und diese wieder davon abdestillirt. Aus dem Rückstande wird durch Zusatz von Wasser ein Gemenge von Chrysaminsäure und Aloetinsäure gefällt, während Pikrinsäure und Oxalsäure in Lösung bleiben. Ersteres Gemenge wird mit Potaschelösung zusammengerieben, auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und in einer großen Menge siedenden Wassers gelöst, woraus beim Erkalten der Lösung chrysaminsaures Kali in goldgelben Blättchen krystallisirt. Dieses wird endlich in heißer wäßriger Lösung durch Salpetersäure zersetzt und die sich ausscheidende Chrysaminsäure so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr gelb, sondern purpurroth abläuft.

Die Chrysaminsäure ist ein amorphes, zuweilen krystallinisches, gelbes Pulver, das bitter schmeckt, sich wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser mit purpurrother Farbe, leichter in Weingeist und Aether löst. Seine Zusammensetzung entspricht nach Mulder der Formel $C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$; sie ist also auch eine Binitroverbindung wie die Aloetinsäure. Bei raschem Erhitzen schmilzt und verpufft die Chrysaminsäure, sie löst sich unter Zersetzung in heißer concentrirter Schwefelsäure, wird durch siedende concentrirte Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt, löst sich nicht unzersetzt in wäßrigen Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden. Aus ihrer heißen Lösung in wäßrigem Ammoniak krystallisiren beim Erkalten grüne, metallisch glänzende Nadeln, die auch entstehen, wenn Ammoniakgas bei 100° auf Chrysaminsäure einwirkt und das Product dann aus heißem Wasser umkrystallisirt wird; es ist die entstandene Verbindung Chrysamid: $\left.\begin{matrix} C_{14}H(NO_4)_2O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$,

oder ein Gemenge desselben mit

Chrysamidsäure: $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \; \left.\begin{matrix} C_{14}H_2(NO_4)_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, die nach Gerhardt leicht in einander übergehen. Schwefelkalium und Zinnchlorür verwandeln die Chrysaminsäure in indigblaues Hydrochrysamid; Schwefelammonium färbt sie violett, beim Erwärmen der Mischung indigblau. Chrysaminsäure bildet mit Basen meistens in kleinen Nadeln oder Schuppen krystallisirende, goldgrün glänzende Salze, die alle beim Erhitzen heftig verpuffen.

In der Färberei werden gewöhnlich nicht ganz reine Aloetinsäure und Chrysaminsäure verwendet, sondern meistens Gemenge beider Säuren für sich oder zugleich mit nicht zersetzter Aloe. Sacc stellt zu diesem Zweck Chrysaminsäure dar, indem er 1 Kilogr. Aloe in Stücken mit 8 Kilogr. Salpetersäure (1,33 spec. Gew.) im Wasserbade erwärmt, nach beendeter Reaction dem Gemenge noch 1 Kilogr. Salpetersäure hinzusetzt, das Ganze in dünnem Strahl in kaltes Wasser gießt und die sich dabei ausscheidende Chrysaminsäure sammelt, mit Wasser wäscht und trocknet. — Lindner verwendet zur Oxydation der Aloe noch weniger Salpetersäure. Er erwärmt 1 Pfd. Aloe im Glaskolben auf dem Wasserbade mit 60 Pfd. käuflicher Salpetersäure, bis sich rothe Dämpfe zu entwickeln beginnen, trägt dann in das vom Wasserbade entfernte Gemisch noch 9 Pfd. Aloe ein und verdampft nach beendeter Reaction die Lösung bis fast zur Trockne; die goldgelbe Masse wäscht er auf einem Filter mit Wasser, trocknet sie und erhält so $66\frac{2}{3}$ Proc. der angewandten Aloe an Farbstoff, den er Aloesäure oder Aloepurpur nennt und dessen wäßrige Lösung er direct zum Färben benutzt. — Löwe endlich erhält halboxydirte Chrysaminsäure als zimmtbraunes Pulver, wenn er 1 Pfd. Aloe mit 8 Pfd. Salpetersäure 12 Stunden ohne Erwärmung stehen läßt und die Lösung nach dem Filtriren in vieles Wasser gießt; ferner stellt er Chrysaminsäure als hellgelbes Pulver dar, indem er die vorige Lösung vor ihrem Mischen mit Wasser erst zur Hälfte verdampft, darauf mit $\frac{1}{2}$ Pfd. Salpetersäure gemischt weiter verdampft, bis sich Oxalsäurekrystalle zeigen, und sie dann in eine große Menge Wasser gießt. Und er gewinnt ein von ihm als chrysaminsaures Ammoniak bezeichnetes Präpa-

rat in kleinen schwarzen, starkglänzenden Nadeln, wenn er die vorige bis zur Abscheidung von Oxalsäurekrystallen verdunstete Lösung mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt und sie dann zur Krystallisation verdunstet. — Auch chrysaminsaures Natron wird zum Färben verwendet und im unreinen Zustande nach einem 1847 in England ertheilten Patente folgendermaßen bereitet: In einem sehr geräumigen Kessel werden 132 Pfd. Aloe mit 100 Pfd. Wasser bis zur Lösung erhitzt und dieser allmälig unter stetem Umrühren 80 Pfd. Salpetersäure zugemischt. Nachdem die Lösung nach beendeter Reaction mit Natronlauge neutralisirt ist, wird sie zum Färben benutzt.

Aloe selbst schon läßt sich in der Färberei verwenden, da sie Wolle, Seide und Baumwolle je nach ihrer Vorbereitung rosenroth, violett, grün, kastanienbraun, zimmtbraun, olivengrün, orange, gelb u. s. w. färbt. Aber die damit erzielten Farben sind nicht besonders schön und werden jedenfalls von denen übertroffen, welche Chrysaminsäure und deren Salze geben. Boutin wandte schon 1840 Chrysaminsäure nach Liebig's Angaben zum Rosafärben der Seide an; 1855 zeigte Sacc, daß sie Wolle dunkelbraun, Seide purpurbraun und daß chrysaminsaures Natron Wolle schön zimmtbraun färbe. Chrysaminsäure färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge schön violett, giebt direct auf Baumwollenzeuge gedruckt haselnußbraune, auf mit Zinnoxyd-Natron vorbereiteten Zeugen vortrefflich graue Nüancen, auf Leinen, mit Zinnoxyd-Natron vorbereitet oder nicht, matt rosenrothe Färbung. Nur theilweis oxydirte Aloe färbt Wolle sehr satt dunkelbraun; diese wird durch Zinnchlorid heller, durch Zinnchlorür oder Eisenvitriol dunkler. Mit Ammoniak neutralisirte Lösung der nur theilweis oxydirten Aloe ertheilt Wolle eine dunkle Moosfarbe. Chrysaminsaures Ammoniak färbt Wolle hell- bis dunkelgrau, bei gleichzeitigem Zusatz von Zinnsalz grau, grünlichgrau bis moosgrün. Die Lösung des sogenannten Chrysamids kann nach Sacc verwendet werden, um auf Kattun grauen Boden für Krappfarben zu gewinnen. Die meisten Farben sind dauerhaft.

Die Güte der Aloe läßt sich schon nach ihrem Aussehen und ihrer Löslichkeit in heißem Wasser ermessen. Bei einer Verfälschung mit Fichtenharz entwickelt sie beim Kochen mit 10 Th. einer 2- bis 3-procentigen wäßrigen Sodalösung den eigenthümlichen Fichtenharzgeruch und löst sich nicht auf; Beimengungen von Holz, Sand, Knochenasche, Ocker u. s. w. bleiben dabei gleichfalls ungelöst. Gummi und Lakritzen dürften nur den besten Aloesorten beigemengt sein; ersteres bleibt ganz, letzteres theilweis ungelöst, wenn man die damit verfälschte Aloe mit starkem Weingeist übergießt.

Buchweizenblätter. Nachdem schon im Jahre 1849 Nachtigal auf das Vorkommen eines, jedoch nur für Baumwollenfärberei in Verbindung mit essigsaurer Thonerde brauchbaren gelben Farbstoffs im Buchweizenstroh (Polygonum fagopyrum *L.*) aufmerksam gemacht hatte, stellte Schunck 1858 den Farbstoff dar, indem er die wäßrige Abkochung der Blätter mit etwas Bleizuckerlösung mischte, so daß die Flüssigkeit geklärt, der Farbstoff jedoch nicht ausgeschieden wurde, die Flüssigkeit aufkochte, heiß filtrirte, dann mit etwas Essigsäure mischte und die in der goldgelben Mischung nach einigem Stehen sich ausscheidenden Krystallnadeln durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und siedendem Weingeist reinigte.

Dieser Farbstoff krystallisirt in goldgelben Nadeln, die wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser und Weingeist löslich und der Formel $C_{30}H_{20}O_{20}$ entsprechend zusammengesetzt sind. Er löst sich in concentrirter Salzsäure, kalter concentrirter Schwefelsäure, in wäßrigen Lösungen der Alkalien, in Baryt- und Kalkwasser unzersetzt; wird durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt; durch heiße concentrirte Schwefelsäure zersetzt, durch siedende verdünnte Schwefelsäure aber anscheinend nicht verändert. Seine neutral reagirende wäßrige Lösung wird durch essigsaure Thonerde gelb, Eisenvitriol grünlich, Eisenchlorid olivenbraun, Bleizucker chromgelb und essigsaures Kupferoxyd beim Sieden grünlichgelb gefällt.

Schunck hält diesen Farbstoff für identisch mit dem Rutin (S. 638) und dem in den Blättern der Stechpalme (Ilex aquifolium *L.*) vorkommenden Ilixanthin.

In der wäßrigen Lösung dieses Farbstoffs werden mit Beizen bedruckte Baumwollengewebe lebhaft verschiedenfarbig gefärbt.

Chica, Carucuru, Carajuru, Chicaroth. Ist ein rother, aus den Blättern des zu den Bignoniaceen gehörenden Chicatrompetenbaumes, Bignonia Chica *Humb.*, gewonnener Farbstoff. Dieser Baum wächst in Britisch-Guiana am Orinoco und Rio Meta; seine Blätter, welche in frischem Zustande den Speichel beim Käuen roth färben, werden von den Indianern nach eintägigem Trocknen im Schatten mit Wasser übergossen der Gährung überlassen, wobei sich der rothe Farbstoff als feines Pulver niederschlägt. Dieses wird nach beendeter Gährung von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, an der Sonne getrocknet, noch halbfeucht in Kugeln geformt und so in Palmholzkästchen verpackt versandt. Oder die Eingeborenen kochen die beim Trocknen und mit der späteren Jahreszeit auch am Stamm rothwerdenden Blätter längere Zeit mit Wasser und scheiden aus der durchgeseihten Flüssigkeit den darin suspendirten Farbstoff ab, indem sie dieselbe mit einigen Stückchen Rinde des Arayanebaumes zusammen stehen lassen.

Das Chica bildet nach Erdmann linsenförmige, 6 bis 8 Zoll im Durchmesser haltende, in der Mitte 3 bis 4 Zoll hohe, runde, blutrothe Kuchen; sie sind schwer zu pulvern, lassen unter dem Mikroskop zahlreiche Pflanzenzellen erkennen, werden dem Licht ausgesetzt bräunlichroth und endlich zimmtbraun, zeigen beim Drücken und Reiben goldgrünen Glanz. Es brennt beim Anzünden mit Flamme und hinterläßt graue Asche, die beinahe dasselbe Volum hat, wie der angezündete Farbstoff. Es ist geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser, unlöslich in demselben, wenig löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Chlor färbt das Chica hellbräunlich; Salzsäure löst es zum Theil mit dunkelbraungelber, Salzsäure und Weingeist zum Theil mit rothgelber Farbe. Verdünnte Schwefelsäure giebt damit beim Erwärmen gelbe oder orangefarbene Lösung, aus der sich beim Erkalten eine gelbrothe, kör-

nige, aber nicht krystallinische Masse, beim Mischen mit Ammoniak ein dunkelpurpurrother Niederschlag abscheidet. In Kalilauge löst sich der Farbstoff mit braunrother, in weingeistiger Kalilösung mit blutrother Farbe. In wäßriger Ammoniaklösung ist er nur theilweis, mit gelbrother, in weingeistiger Ammoniaklösung reichlich mit blutrother Farbe löslich. Bei seiner Behandlung mit Kali, Traubenzucker und Wasser oder Weingeist in einer verschlossenen Flasche (wie bei Reduction des Indigos nach Fritzsche's Verfahren) entsteht eine violette Lösung, die sich an der Luft augenblicklich bräunt, bei Luftabschluß aber zu Salzsäure gesetzt einen rothgelben Niederschlag giebt. Kochende Salpetersäure bildet aus Chica Pikrinsäure, Oxalsäure, Blausäure und hauptsächlich Anissäure.

Erdmann hält es für wahrscheinlich, daß der neben Pflanzenzellen in Chica vorkommende rothe Farbstoff mit Anissäure ($C_{16}H_8O_6$) isomer sei, oder 1 At. Wasser mehr als diese enthalte.

Die Indier benutzen Chica mit dem Fett der Schildkröteneier oder mit Araucachinibalsam vermischt zum Bemalen des Körpers. In Nordamerika wird es schon länger als in Europa, immer aber doch nur in beschränktem Maßstabe zum Gelb- und Rothfärben verwendet; es soll wie Krapp benutzt werden und schöne rothbraune Farben auf Baumwolle geben, was Erdmann jedoch bezweifelt, da er in keiner Weise mit Chica Zeuge färben konnte.

Chlorophyll, Blattgrün. Ist ein in grünen Pflanzentheilen, namentlich den Blättern vorkommender, von Schultze auch in einigen Polypen, Turbellarien und Infusorien aufgefundener grüner Farbstoff, über dessen Natur die verschiedensten Ansichten existiren. Nach Verdeil ist Chlorophyll ein Gemenge eines farblosen krystallisirbaren Fetts mit einem eisenhaltigen Farbstoff und demnach seine Bildung nothwendig an das Vorhandensein von Eisen geknüpft. Morot hält es für ein Product der Einwirkung von Licht, Ammoniak und Kohlensäure auf ein Fett, das er dem Chlorophyll stets beigemengt fand. Nach Sachs ist im Pflanzensaft ein farbloser Stoff, das Leukophyll, enthalten, das, in seiner chemischen Constitution mit dem Chlorophyll übereinstimmend, durch den Einfluß von activem Sauerstoff (namentlich durch unter Einfluß des Lichtes ausgeschiedenen und activ gewordenen Sauerstoff) in grünes Chlorophyll übergeht und zu letzterem in derselben Beziehung steht, wie Indigweiß zu Indigblau (S. 690). Nach Pfaundler findet diese Umwandlung des Leukophylls in Chlorophyll durch activen Sauerstoff vielleicht auch Statt, weil das Eisenoxydul des ersteren dabei in Eisenoxyd umgewandelt wird. Nach Frémy ist endlich Chlorophyll eine Mischung von blauem und gelbem Farbstoff; ersteren nennt er Phyllocyanin, letzteren, der in den im Herbst gelb gewordenen Blättern nur allein noch vorkommt, Phylloranthin.

Da alle diese Ansichten bei experimentellen Untersuchungen gewonnen sind, so läßt sich schwer die richtige herausfinden, und um so unsicherer wird man sich für die eine oder andere entscheiden, wenn man es außerdem noch für gar nicht unwahrscheinlich zu halten hat, daß nicht nur ein Chlorophyll auftritt, sondern daß mehrere verschiedene grüne Pflanzenfarbstoffe existiren, welche als Chlorophyll bezeichnet werden.

Zur Gewinnung von Chlorophyll digeriren Hartmann und Corbillot bereits mit warmem, oder schwach alkalischem Wasser behandeltes Gras mit Natronlösung von 1,075 spec. Gew. und scheiden aus der Lösung das Chlorophyll mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus. Pfaundler erhitzt den Saft von Gras zum Sieden, erschöpft das, alles Chlorophyll einschließende Coagulum mit Weingeist, destillirt vom Auszuge den Weingeist ab, löst die zurückbleibende Gallerte in Salzsäure, fällt die filtrirte dunkelgrüne Lösung mit heißem Wasser und wäscht die ausgeschiedenen grünen Flocken aus. Kromeyer dagegen erwärmt den mit wenig Weingeist vermischten dunkelgrünen Saft frischer Weizenblätter im Wasserbade, bis er coagulirt, erschöpft das abfiltrirte, mit Wasser gewaschene Coagulum mit Aether, destillirt vom Auszuge den Aether wieder ab und wäscht den bleibenden dunkelgrünen Rückstand vor dem Trocknen mit wenigem kalten Weingeist.

Chlorophyll ist ein dunkelblaues Pulver, daß in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether mit dunkler, im auffallenden Lichte fast blutrother, im durchscheinenden gelbgrüner, in Schwefelkohlenstoff mit braungelber, in Salzsäure mit grasgrüner Farbe löslich ist. Von Pfaundler dargestelltes Chlorophyll war stickstofffrei, hinterließ aber noch 0,3 Proc. eisenhaltige Asche beim Verbrennen. Nach Frémy scheidet Thonerde aus einer schwach weingeistigen Chlorophylllösung allen Farbstoff ab und Aether, Weingeist oder Terpentinöl ziehen ihn aus dem Niederschlage wieder aus; aber Schwefelkohlenstoff entzieht dem Niederschlage vorzüglich das Phylloxanthin, während Phyllocyanin mit der Thonerde verbunden bleibt. Ferner wird Chlorophyll in einer innigen Mischung von 2 Th. Aether mit 1 Th. mit wenigem Wasser verdünnter Salzsäure erst braun; dann aber löst sich im Aether das Phylloxanthin, in der darunter stehenden Salzsäure des Phyllocyanin. Phylloxanthin gewinnt man nach Kromeyer auch beim kurzen Kochen des Chlorophylls mit weingeistiger Kalilösung und Neutralisiren der Lösung mit Salzsäure; es scheidet sich als gelbe, salbenartige, leicht schmelzbare Masse aus, die in Schwefelkohlenstoff unter Hinterlassung einer wachsartigen Substanz löslich ist. Die über dem Phylloxanthin stehende blaue, kupferroth schillernde Flüssigkeit aber hinterläßt nach dem Verdunsten und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser das Phyllocyanin als dunkelblaue Masse. Durch Einwirkung von Basen wird Chlorophyll in eine gelbe Substanz verwandelt, die nach Frémy in jungen Trieben und in bei Lichtabschluß entwickelten Theilen der Pflanzen schon enthalten und von ihm Phylloxanteïn genannt ist. Dieses wird durch Salzsäure grün gefärbt, wahrscheinlich, weil es aus dem Phyllocyanin entstanden, in dieses durch Säure wieder übergeführt wird und das regenerirte Phyllocyanin nun mit nicht verändertem Phylloxanthin wieder Chlorophyll bildet. Daß beim Mischen von Lösungen des Phylloxanthins und Phyllocyanins in Weingeist Chlorophylllösung erhalten wird, hat Frémy gezeigt.

Die Zusammensetzung des Chlorophylls oder seiner beiden Farbstoffe ist nicht sicher bekannt.

Hartmann und Cordillot haben 1855 Färbeversuche mit Chlorophyll angestellt und gefunden, daß ein Extract von 1 Kilogr. Chlorophyll und 250 Grm. Natronlauge (1,36 spec. Gew.), mit Wasser zum spec. Gew. von 1,075, dann mit einem gleichen Volum Gummiwasser vermischt, auf Wolle und Baumwolle gedruckt diese nach dem Dämpfen olivengrün färbe; daß diese Mischung nach Zusatz von phosphorsaurem Natron oder arsenikfaurem Kali, mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von frisch gefälltem Zinnoxyd, unter gleichen Verhältnissen die Zeuge schön grün färbe und daß auch ein warmes Bad von Chlorophyllextract mit phosphorsaurem Natron und Zinnoxyd gemischt zum Färben von Seide sich eigne.

Galläpfel. Sind krankhafte Auswüchse der Blätter und jungen Zweige der Färber- oder Galläpfeleiche, Quercus infectoria *Oliv.*, entstanden durch den Stich der zu den Hymenopteren gehörenden Eichengallwespe, Cynips gallae tinctoriae. Die Färbereiche wächst in Ostindien, Persien, Syrien und der Levante; sie gehört zu den Cupuliferen. Die Eichengallwespe ist nur 3 Linien lang, mit ausgebreiteten Flügeln etwa 7 Linien breit, schmutzigbraun, am Hintertheil schwarzbraun und glänzend. Sie bohrt mit ihrem Legestachel in die erwähnten Theile der Färbereiche, legt ihre befruchteten Eier hinein, und mit der Entwicklung derselben bilden sich an diesen Stellen durch Saftausfluß und Zellenerweiterung jene Galläpfel genannten Anschwellungen, welche die entstehenden Larven umschließen und diesen Nahrung bieten, bis sie als ausgewachsene Insecten ihre Wohnung durchbohren und sie durch ein meistens kreisrundes Loch verlassen. Aber noch ehe die Galläpfel von den darin aufwachsenden Insecten zum Theil ausgefressen und von denselben verlassen sind, werden sie gesammelt. Sie sind dann natürlich nicht durchbohrt, schwärzlich- oder bläulichgrau, höckerig, von der Größe einer Flintenkugel, hart, schwer, zeigen innen eine Höhle mit der mehr oder weniger entwickelten Gallwespe, sind sehr reich an Gerbsäure und unterscheiden sich demnach hinreichend von den bereits durchbohrten, blaßgelblichgrauen, glatten, schwammigen, leichten, weniger gerbsäurereichen und daher weniger abstringirend schmeckenden Galläpfeln, aus denen die Gallwespe bereits entflohen ist.

Nach diesen Eigenschaften der Galläpfel werden sie als schwarze und weiße Galläpfel unterschieden, im Handel aber auch noch nach ihrem Vaterland folgendermaßen benannt:

1) Aleppische oder türkische Galläpfel; kommen von Aleppo, Smyrna, Mesopotamien, dem inneren Asien und Ostindien. Sie bilden graugrüne bis schwärzliche, geruchlose, abstringirend schmeckende, unregelmäßige, runde bis eiförmige Kugeln von der Größe einer Erbse bis zu der einer Flintenkugel, die auf ihrer Oberfläche mit vielen, mehr oder weniger spitzen Höckerchen besetzt sind und eine stielförmige Verlängerung zeigen, mit der sie aufgewachsen waren. Die besten sind die mosulischen Galläpfel, die ziemlich groß und mit feinem Staube überzogen sind, am Tigris gesammelt werden und meistens über Bagdad und Bombay nach London kommen. Dann folgen die Aleppischen Galläpfel, die kleiner, als die vorigen sind, in der Umgegend von Aleppo gesammelt werden und über Damascus aus allen syrischen Häfen nach Südeuropa kommen. Weniger werthvoll sind die Tripolitanischen Galläpfel, die meist bräunlich, nicht sehr schwer sind, in Syrien gesammelt werden und durch Armenien nach Constantinopel kommen. Die geringste Sorte bilden endlich die Smyrnaer oder Natolischen Galläpfel, die ziemlich schwer, fettglänzend, häufig durchbohrt sind, in Natolien gesammelt und über Smyrna nach Triest, Livorno und Marseille gebracht werden.

Meistens kommen diese Sorten gemischt in den Handel; nur selten werden sie nach ihrer Farbe sortirt und als schwarze, grüne und weiße Galläpfel verkauft.

2) Cyprische Galläpfel, kommen von Cypern und aus Karamanien, sind von ungleicher Güte, nicht so gut wie die Aleppischen, werden aber zuweilen diesen zugemischt oder für diese verkauft.

Diesen Galläpfeln reihen sich an:

1) Europäische Galläpfel, welche wie die vorigen entstanden sind, aber durch den Stich anderer Gallwespen und auf anderen Eichen. Sie unterscheiden sich im Allgemeinen von den Aleppischen durch den Mangel stachliger Erhabenheiten auf ihrer höchstens runzligen, braunen bis rothgelben Oberfläche, sie sind fast stets durchbohrt, klein, leicht und wenig reich an Gerbsäure. Man unterscheidet: Morea-Galläpfel, welche die Größe kleiner Haselnüsse haben, wahrscheinlich von Quercus Cerris *L.* abstammen und in Morea gesammelt werden; Apulische, Abruzzo- und Istrianer Galläpfel, die von Italien kommen, auch wahrscheinlich auf Quercus Cerris *L.* gewachsen sind und in der Regel gemischt als Gallen in Sorten in den Handel kommen; Ungarische Galläpfel, sitzen meistens noch an den Zweigen, sind gelbbraun und sehr runzlich, scheinen von Quercus austriaca *Willd.* abzustammen und kommen aus dem Pesther, Neograder, Comorner, Szabolcser Comitat; Französische Galläpfel (Casenolles), die von Quercus ilex *L.* im südlichen Frankreich gesammelt, aber wegen ihres geringen Gerbsäuregehalts fast gar nicht in den auswärtigen Handel gebracht werden; Deutsche oder Oesterreichische Galläpfel, welche erstere von Quercus Robur *Willd.* und Quercus pedunculata *Willd.*, letztere von Quercus Cerris *L.* abstammen, wenig Gerbsäure enthalten und daher nur geringen Handelswerth besitzen.

2) Knoppern oder Knobben. Sind durch den Stich einer Gallwespe (Cynips Quercus calycis) in die noch jungen Früchte (nicht in ihre Kelche) der Stieleiche, Quercus pedunculata *Willd.*, gebildete Auswüchse. Das Insect bohrt mit seinem Legestachel in die jungen Eicheln, legt seine Eier hinein; es findet ein Saftzufluß hier Statt, und während die Eichel in ihrem Wachsthum zurückbleibt, bilden sich an ihrer Außenseite Auswüchse, welche oft so groß werden, daß sie selbst den Grund der Eichel umschließen. Sie sind unförmig, eckig, regellos gebildet, gelbbraun, besitzen starke Hervorragungen, schließen meistens noch die Larven des Insects ein.

In den großen Eichenwaldungen Ungarns, Dalmatiens, Slavoniens und der Bukowina werden sie im October gesammelt, nachdem sie von den Bäumen herabgefallen sind, und als **Ungarische Knoppern** in den Handel gebracht; auch in Natolien werden sie gesammelt und kommen als **Levantische Knoppern** über Semlin, Triest und Venedig in den Handel.

3) **Chinesische Galläpfel**; sie bilden unregelmäßige, rundliche, stumpfhöckrige, hohle Knollen von der Größe einer Hasel- bis Wallnuß; in ihrem Innern finden sich Insecten; ihre Rinde ist glatt, filzig, grau oder röthlich, dünn und deshalb leicht zerbrechlich. Sie zeigen keine pflanzliche Structur, sondern dichten, glänzenden, harzartigen Bruch, sollen von einer Sumachart abstammen und werden ihres hohen Gerbsäuregehalts wegen gern gekauft und benutzt.

Unter den **Bestandtheilen der Galläpfel** ist die **Gerbsäure**, auch **Gerbstoff** genannt, derjenige, welcher darin in größter Menge vorkommt und die Verwendung der Galläpfel in der Färberei und Gerberei bedingt. Dieser Gerbsäuregehalt ist jedoch in den verschiedenen Sorten der Galläpfel nicht gleich; ja er variirt sogar in einer und derselben Sorte, je nachdem sie früher oder später gesammelt, schwarz, grün oder weiß ist u. s. w., wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Galläpfelsorte.	Feuchtigkeit	Gerbsäure	
	in Procenten:		
Aleppische	11,5	65	Guibourt.
„	?	60	Leconnet.
„	?	72,2	Mohr.
„	?	60—66	Fehling.
„	?	77,3	Müller.
„	?	43,6	Fleck.
„ schwarze	9,2	57,6	
„ grüne	8,6	48,5	
„ weiße	9,1	59,3	
Smyrnaer, schwarze	9,6	33,7	
„ grüne	10,5	53,7	Tod.
„ weiße	4,4	60,6	
Morea-Kron-Gallen	8,5	29,2	
Pugliefer	6,0	40,0	
Istrianer	8,0	38,0	
Knoppern	?	30—33	Fehling.
„	?	50,5	Müller.
Chinesische	13	69,1	Stein.
„	8	69,0	Bley.
„	?	76,9	Buchner.
„	?	70	Fehling.
„	?	65	Müller.
„	?	58,5	Fleck.

Außer Gerbsäure und Wasser sind nach den verschiedensten Untersuchungen in den Galläpfeln gefunden:

Gallussäure, 2 Proc. (Guibourt), 5,9 Proc. (Fleck).

Ellagsäure, 2 Proc. (Guibourt)?

Stärkmehl, 2 Proc. (Guibourt); in Chinesischen Galläpfeln 7,3 bis 8 Proc. (Bley, Stein).

Fett und Harz; in Chinesischen Galläpfeln 2,4 Proc. (Buchner).

Holzfaser, 16,5 Proc. (Guibourt).

Pectose und Pectase, letztere gelöst und ungelöst (Robiquet).

Eiweißartige Stoffe.

Farbstoff.

Es ist ferner in der Asche der Galläpfel gefunden:

Aleppische: Schwefelsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsaurer Kalk (Guibourt).

Smyrnaer: 13,4 Proc. Kalk, 21,3 Proc. Phosphorsäure (Tod).

Chinesische: Kalk, Magnesia, Kali, Eisen, Phosphorsäure, Kieselsäure, Chlor, Kohlensäure (Stein); kein Kalk, aber Kali und Phosphorsäure (Bley); Chlorkalium, phosphorsaures Kali, phosphorsaure Magnesia (Buchner).

Wasser, Weingeist und wasser- oder weingeisthaltiger Aether entziehen den Galläpfeln vorzüglich die Gerbsäure. Der wäßrige, braungelbe, abstringirend schmeckende Galläpfelauszug giebt daher wie eine Gerbsäurelösung mit den meisten Metallsalzlösungen gefärbte Niederschläge; er wird namentlich gefällt durch Eisenoxydsalze bläulichschwarz, Kupfersalze grün, durch Zinnchlorür gelblich, Zinnchlorid rehfarbig, Manganchlorür schmutziggelb u. s. w.; seine Gerbsäure wird von thierischer Haut aufgenommen. durch Leimlösung vollständig ausgeschieden (s. **Gerbsäure**).

Bei längerem Aufbewahren des Auszuges an der Luft oder an einem mäßig warmen Ort bildet sich darin Gallussäure, und zwar in beiden Fällen aus der gelösten Gerbsäure; zum Theil entsteht sie daraus neben Kohlensäure durch Sauerstoffaufnahme, zum Theil neben Zucker durch Wasseraufnahme unter dem Einfluß eines gleichzeitig in Lösung sich befindenden und als Ferment wirkenden Galläpfelbestandtheils (der Pectase nach Robiquet). Diese Bildung von Gallussäure und Zucker erfolgt aber auch schon, wenn gröblich gepulverte Galläpfel mit Wasser befeuchtet einige Monate bei 25 bis 30° stehen, und da auch verdünnte Schwefelsäure wie das hierbei auf die Gerbsäure einwirkende Ferment auf Gerbsäure einwirkt, so bilden sich auch Gallussäure und Zucker, wenn zerkleinerte Galläpfel mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet der Sonnenwärme ausgesetzt oder mit der Säure gekocht werden.

Die **Gerbsäure** (Galläpfelgerbsäure, Gerbstoff, Tannin) wurde zuerst im vorigen Jahrhundert von Lewis an ihrer Eigenschaft, Leimlösung zu fällen und Eisensalze zu schwärzen, als ein eigenthümlicher Bestandtheil der Galläpfel erkannt. Längere Zeit wurde sie für ein Harz, für einen indifferenten Stoff gehalten. Erst nachdem Berzelius und besonders Pelouze sie rein dargestellt hatten, erkannte Letzterer sie 1834 als eine Säure, und Robiquet und Strecker gewannen später in den Resultaten ihrer Untersuchungen der Säure die Anhaltspunkte zur Feststellung ihrer Constitution.

Um aus Galläpfeln die Gerbsäure zu extrahiren, bedient man sich des wasser- oder weingeisthaltigen Aethers und benutzt folgenden von Pelouze dazu empfohlenen, etwas verbesserten Apparat (Fig. 581):

Den Cylinder A, von dessen beiden spitz zulaufenden Enden das untere auf der zweihalsigen Flasche B steckt

und innen mit Baumwolle lose verstopft, außen mit einem Kork verschlossen ist, füllt man halb mit grob gepulverten Galläpfeln an und übergießt sie mit einem Gemisch von 9 Th. Aether und 1 Th. Wasser, so daß die Flüssigkeit einige Finger breit über dem Pulver steht. Dieses läßt man einen Tag lang mit der Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln in Berührung; man entfernt dann den Kork und verbindet den zweiten Hals der Flasche B mit dem oberen Ende des Cylinders A durch die Kautschukröhre C, um jede Verdunstung von Aether zu vermeiden. Der Aether zieht allmälig durch das Pulver, zieht die Gerbsäure aus, und es sammeln sich in der Flasche B zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere eine concentrirte syrupdicke Lösung von Gerbsäure in Aether und wenig Wasser, die obere dünnflüssige ein wenig Gerbsäure und Gallussäure haltender Aether ist. Man hebt die obere Schicht von der unteren ab, wäscht letztere mit etwas Aether und verdunstet sie darauf in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne. Es bleibt blaßgelbe Gerbsäure zurück, die durch nochmaliges Lösen in Wasser, Mischen der Lösung mit Aether, Verdunsten der sich unten abscheidenden, syrupdicken Gerbsäurelösung und Trocknen des Rückstandes bei 120 bis 130° rein erhalten wird.

Fig. 581.



Da nach Pelouze Gerbsäure in Wasser leichter löslich sein sollte, als die übrigen Galläpfelbestandtheile, man außerdem die Gerbsäure für unlöslich in wasserfreiem Aether hielt, so hielt man die bei vorstehendem Verfahren erhaltene untere syrupdicke Schicht lange für eine Lösung der Gerbsäure in dem dem Aether zugesetzten Wasser. Aber während Mohr zeigte, daß Gerbsäure mit wenig wasserfreiem Aether dennoch eine syrupdicke Lösung gebe, fand Luboldt wieder, daß diese nur entstehe, wenn die Gerbsäure gleichzeitig Wasser aufnehmen könne, daß wasserfreie Gerbsäure sich nur sehr wenig in wasserfreiem Aether löse. Die syrupdicke Lösung der wasserhaltigen Gerbsäure in Aether mischt sich nicht mit mehr Aether, löst sich aber in Weingeist; beim Mischen mit Wasser theilt sich dieselbe in 3 Schichten, von denen nach Luboldt die untere je nach der Menge des zugesetzten Wassers eine Lösung der Gerbsäure in wasserhaltigem Aether, die mittlere eine Lösung der Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser, die obere dagegen nur sehr wenig Wasser und Gerbsäure enthaltender Aether ist. Hieraus ergiebt sich nun, daß wenn Galläpfel mit wasserfreiem Aether in dem Apparat übergossen werden, so wird nur sehr wenig Gerbsäure enthaltender Aether abfließen; werden sie mit wasserhaltigem Aether übergossen, so läuft eine in drei Schichten sich theilende Flüssigkeit ab, von denen die untere Gerbsäure in wasserhaltigem Aether, die mittlere Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser, die obere aber sehr wenig Gerbsäure in wenig Wasser enthaltendem Aether gelöst enthält; werden sie mit Aether und Weingeist übergossen, so läuft eine gleichmäßige Lösung von Gerbsäure in weingeisthaltigem Aether ab.

Auf die Eigenschaft einer concentrirten Lösung von Gerbsäure in Aether, sich mit Weingeist zu mischen, gründet sich Mohr's Verfahren zur Gewinnung von Gerbsäure: Man extrahirt die Galläpfel anstatt mit Aether oder wasserhaltigem Aether mit einem Gemisch von 4 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, ja sogar von gleichen Theilen Aether und Weingeist in angegebener Weise im oben beschriebenen Apparat und verdunstet die durchlaufende Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Aethers in einer Schale zur Trockne.

Die Gerbsäure ist ein weißes oder schwach gelbliches, amorphes, geruchloses, stark adstringirend schmeckendes Pulver, das sich leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist, sehr wenig in Aether löst, mit etwas Wasser und Aether aber eine syrupartige, mit mehr Aether sich nicht mehr mischende Lösung bildet. Die wäßrige Lösung reagirt sauer, ihre Gerbsäure wird von einem Stück thierischer Haut aufgenommen und durch Leimlösung in unlöslicher Verbindung ausgeschieden; aber sie wird daraus als Gerbsäure abgeschieden durch Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Arsensäure (nicht durch organische Säuren), auch durch Kochsalz, essigsaures Kali u. a. Salze (nicht durch Salpeter, Glaubersalz), weil sie in den Lösungen dieser Säuren und Salze weniger als in Wasser löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt sie, liefert bei 210 bis 215° Kohlensäure und Pyrogallussäure und läßt einen bedeutenden schwarzen Rückstand von Gallhuminsäure.

Die Zusammensetzung der Gerbsäure wurde von Berzelius durch die Formel $C_{18}H_8O_{12}$, von Strecker früher durch die Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$, später aber durch die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ ausgedrückt. Sie ist eine dreibasische Säure, d. h. sie kann 3 Reihen von Salzen, neutrale, saure und noch saurere Salze bilden, je nachdem 3, 2 oder 1 At. Wasserstoff darin durch ein Metall ersetzt ist, und kann mit Recht als ein Glucosid angesehen werden, da sie sich nach Strecker unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Zucker zersetzt, wenn

auf ihre wäßrige Lösung bei mäßig erhöhter Temperatur Fermente einwirken oder wenn sie mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gekocht wird:

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure.}} + \underbrace{8(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{3(C_{14}H_6O_{10})}_{\text{Gallussäure.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

Die bei Luftabschluß unverändert bleibende wäßrige Gerbsäurelösung nimmt bei Luftzutritt allmälig Sauerstoff auf, entwickelt Kohlensäure und scheidet Gallussäure ab. Beim Kochen mit Kalilauge verwandelt sich die Gerbsäure auch in Gallussäure und Zucker, aber dieser wird weiter in humusartige Substanzen zersetzt; beim Kochen mit einer verdünnten Kalilösung verwandelt sie sich in Tannomelansäure ($C_{12}H_4O_6$); beim Kochen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali liefert sie Kohlensäure und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Gerbsäure unter Entwicklung schwefliger Säure; Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure; die meisten Metallsalze fällen aus ihren Lösungen gerbsaure Salze; so erzeugen darin Eisenoxydlösungen bläulichschwarze, Brechweinstein weiße, Alkalisalze weiße, Bleizucker weiße, Silberlösung braune Niederschläge.

Gallussäure. Sie wurde zuerst von Scheele aus geschimmeltem Galläpfelextract gewonnen, lange Zeit mit der beim Erhitzen von Galläpfeln oder Galläpfelextract oder Gerbsäure sublimirenden Pyrogallussäure verwechselt, welche beide Säuren zuerst von Braconnot unterschieden wurden. Sie findet sich in den Galläpfeln, im Dividivi (S. 666), im Sumach (S. 678), in den Blättern der Bärentraube (Arctostaphylos uva ursi), ist von Simler im Bündner Rothwein, von Frerichs und Wöhler nach Genuß von Gerbsäure im Harn gefunden und bildet sich, wie schon bei Gerbsäure angegeben ist, aus dieser, wenn darauf unter gewissen Umständen der Sauerstoff der Luft, Fermente oder verdünnte Säuren einwirken, oder nach Lautemann aus der Dijodsalicylsäure (der in der Spiraea ulmaria vorkommenden Salicylsäure, in der 2 At. H durch Jod ersetzt sind) beim Kochen mit Potaschelösung nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_4J_2O_6}_{\text{Dijodsalicylsäure.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} + \underbrace{2(HJ)}_{\text{Jodwasserstoff.}}$$

Zur Gewinnung von Gallussäure werden gepulverte und mit Wasser befeuchtete Galläpfel mehrere Monate an einem 20 bis 30° warmen Orte aufbewahrt, bis die Flüssigkeit durch Leimlösung kaum noch gefällt wird; dann werden sie abgepreßt, der Rückstand aber mit Wasser ausgekocht, die aus der heiß filtrirten Lösung beim Erkalten sich abscheidende unreine Gallussäure durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt und dann getrocknet.

Nach Steer läßt man gepulverte Galläpfel 10 Tage lang mit Wasser zum dünnen Brei angerührt stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit dann ab, erschöpft den Rückstand vollständig mit Wasser in einem hölzernen Verdrängungsapparat, vereinigt diesen Auszug mit der zuerst abgegossenen Flüssigkeit, stellt die durch Absetzen und Decantiren geklärte Flüssigkeit 3 bis 4 Monate lang im Winter neben einen geheizten Ofen, im Sommer auf einen luftigen Boden, sammelt die darnach in der Flüssigkeit ausgeschiedene rohe Gallussäure, wäscht sie mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Anwendung von Thierkohle. 100 Pfd. Aleppische Galläpfel sollen 24 Pfd. Gallussäure liefern.

In beiden Fällen wird die Gallussäure neben Zucker aus der Gerbsäure der Galläpfel unter dem Einfluß eines als Ferment wirkenden Galläpfelbestandtheils gebildet. Das Ferment läßt sich durch verdünnte Schwefelsäure ersetzen; kocht man eine Gerbsäurelösung mit dieser, so scheidet sich beim Erkalten der heiß filtrirten Lösung Gallussäure krystallinisch aus, und diese wird entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt oder sie wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt, das sich ausscheidende gallussaure Blei mit Wasser abgewaschen, in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit aufgekocht, vom entstandenen Schwefelblei heiß abfiltrirt und die beim Erkalten des Filtrats auskrystallisirende reine Gallussäure gesammelt.

Gallussäure bildet lange, seidenglänzende, weiße Nadeln, wenn sie Krystallwasser enthält, oder weiße Blättchen, wenn sie wasserfrei ist; sie ist geruchlos, schmeckt schwach sauer und abstringirend, löst sich in 100 Th. kaltem, 3 Th. kochendem Wasser, sehr leicht in Weingeist, schwerer in Aether. Sie verliert bei 100° ihr Krystallwasser, und während ihre Zusammensetzung vor dem Erhitzen der Formel $C_{14}H_6O_{10} . 2\,HO$ entsprach, wird sie nach dem Erhitzen durch die Formel $C_{14}H_6O_{10}$ ausgedrückt. Die Gallussäure ist nach Strecker wie die Gerbsäure dreibasisch.

Die wäßrige Lösung der Gallussäure bleibt bei Luftabschluß unverändert, scheidet aber bei Luftzutritt unter Kohlensäureentwicklung einen schwarzen Körper ab; sie wird durch Leimlösung nur bei Gegenwart von Gummi gefällt. Ihre Lösung in Kalilauge färbt sich rasch an der Luft (Tannoxylsäure) und verwandelt sich beim Kochen in eine schwarze Masse (Tannomelansäure). Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sie sich in Wasser und Rufigallussäure ($C_{14}H_4O_8$), beim Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure, beim Kochen mit einer Lösung des übermangansauren Kalis in Kohlensäure und Wasser, beim Kochen mit einer Eisenoxydsalzlösung unter Bildung eines Eisenoxydulsalzes in Kohlensäure und Gallhuminsäure. Gallussaure Salze bilden sich entweder durch Lösen von Metalloxyden in Gallussäurelösung, oder durch Fällen derselben mit den entsprechenden Metallsalzlösungen.

Wird Gallussäure langsam auf 210 bis 215° erhitzt, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und sublimirende Pyrogallussäure:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} = \underbrace{2(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Pyrogallussäure.}}$$

Wird Gallussäure aber rasch auf 240 bis 250° erhitzt, so zerlegt sie sich in Wasser, Kohlensäure und nicht flüchtige Gallhuminsäure:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} = \underbrace{2(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Gallhuminsäure.}}$$

Die Pyrogallussäure läßt sich außer durch Er-

hitzen von Gerb- oder Gallussäure auch durch Erhitzen eines vollständig getrockneten Galläpfelextracts bei etwa 200° in einem passenden Gefäße gewinnen, nach Liebig aber am besten in einer tubulirten Retorte aus Gallussäure darstellen. Man füllt diese zu $^1/_4$ Th. mit einem Gemenge von 2 Th. grobem Bimsteinpulver und 1 Th. trockner Gallussäure, legt sie bis an den Tubulus ins Sandbad, leitet durch den Tubulus mittelst eines $^1/_4$ Zoll von der Mischung endigenden Glasrohrs Kohlensäure in die Retorte und erhitzt dieselbe nun so, daß sich im oberen Theil der Retorte keine geschmolzene, sondern nur feste, krystallinische Pyrogallussäure in dem etwa 8 Zoll langen und in einer lose angelegten Vorlage steckenden Retortenhals ansetzen kann. So gewinnt man 31 bis 32 Proc. Pyrogallussäure aus der Gallussäure. — Sie bildet blendend weiße, lange Blättchen oder Nadeln, löst sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist und Aether, ist geruchlos, schmeckt bitter. Ihre Auflösung in Kalilauge absorbirt so rasch Sauerstoff, daß sie zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen dienen kann, und wird dabei braun bis schwarz. Pyrogallussaure Salze sind wenig bekannt.

Die Gallhuminsäure oder Metagallussäure ist eine schwarze, sehr glänzende, geschmacklose, in Wasser unlösliche Masse, die sich in wäßrigen Lösungen der Alkalien und kohlensauren Alkalien löst, aus den Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden wird.

Die Galläpfel werden in der Färberei meistens mit Eisenoxydsalzbeizen zusammen zum Schwarzfärben verwendet. Die Gerbsäure verursacht hier die Färbung, nicht die Gallussäure, welche das Eisenoxydsalz in der Beize zu einem farblosen Eisenoxydulsalz reducirt; und da außerdem nach Calvert nicht die Gerbsäure, wohl aber die Gallussäure Thonerdehydrat löst, mithin die Thonerdebeizen vom Zeug abzieht, so verwendet man in der Färberei am besten die frisch bereiteten Auszüge der Galläpfel oder Gerbsäurelösungen, aber nicht lange aufbewahrte Auszüge oder Extracte der Galläpfel überhaupt, da diese immer mehr oder weniger reich an Gallussäure sind. Die Zersetzung solcher Auszüge und Extracte verhindern oder verzögern nach Calvert Quecksilberchlorid, Kreosot, Chlorkalk.

Der Werth der Galläpfel wird demnach nach ihrem Gerbsäuregehalt ermessen und diesen bestimmt man nach Fehling auf maßanalytischem Wege mit Leimlösung. Seine Leimlösung enthält im Liter 10 Grm. lufttrocknen Leim; zur Titrirung derselben wird 0,2 Grm. reine bei 100° getrocknete Galläpfelgerbsäure in 100 bis 120 Grm. Wasser gelöst und dann zu der kalten Lösung die kalte Leimlösung aus einem in Cubikcentimeter getheilten Glasrohr (Bürette) so lange zugetröpfelt, bis dadurch nach dem Absetzen des Niederschlags in der überstehenden Flüssigkeit kein Niederschlag mehr erzeugt wird. Daraus ergiebt sich, daß etwa 33 Cubikcentimeter dieser Leimlösung 0,2 Grm. Gerbsäure ausfällen, und der Titer der Leimlösung läßt sich genau durch Rechnung feststellen. Zu einer Prüfung der Galläpfel nimmt man von einer größeren Menge daraus dargestellten Pulvers etwa 1 Grm., erschöpft diese Menge durch Auskochen mit Wasser, versetzt den kalten Auszug mit der kalten titrirten Leimlösung aus einem in Cubikcentimeter getheilten Rohre, so lange dadurch ein Niederschlag in der sich immer bald wieder klärenden Flüssigkeit entsteht. Ein Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure zum Gerbsäureauszug befördert die Abscheidung des Niederschlages. Nach der verbrauchten Menge Leimlösung berechnet sich leicht der Procentgehalt der Galläpfel an Gerbsäure: sind auf 0,1 Grm. reiner Gerbsäure 16,5 C.-C. der Leimlösung verbraucht, so ist der Titer der Leimlösung: 165 C.-C. = 1 Grm. Gerbsäure. Waren zu dem Auszug von 1 Grm. Galläpfel z. B. 86 C.-C. Leimlösung zur Fällung seiner Gerbsäure erforderlich, so entsprechen diese $^{86}/_{165}$ = 0,52 Grm. Gerbsäure; in 1 Grm. Galläpfel sind also 0,52, oder in 100 Grm. Galläpfel = 52 Grm. Gerbsäure. (Andere Methode der Gerbsäurebestimmung s. Art. Gerberei.)

Hinsichtlich ihres Gehalts an Gerbsäure und demnach ihrer ähnlichen Verwendung in der Färberei reihen sich den Galläpfeln die Ackerdoppen, das Divi-Divi und die Myrobalanen an.

Ackerdoppen, Acherdoppen, Valonien. Sind die Becher bildenden, verwachsenen Deckblättchen der Früchte einiger Eichengattungen, besonders der Ziegenbarteiche, Quercus Aegilops *L.*, welche auf den griechischen Inseln, in der Levante, Italien, Südfrankreich wächst. Die Früchte dieser Eiche werden an ihren Exporthäfen einige Monate lang in Waarenhäusern in 3 bis 5 Fuß hohe Haufen gepackt aufbewahrt; während dieser Zeit beginnen sie schwach zu gähren, trocknen dann aber aus, und die Kelche, mit abstehenden, stumpfen oder eckigen, sehr großen, dicken Schuppen besetzt, lassen sich leicht von den Früchten trennen und sammeln. Sie kommen aus den italienischen und französischen Häfen des Mittelmeeres als Smyrnaer und Morea-Ackerdoppen in den Handel, letztere oft noch mit den Eicheln versehen, enthalten Gerbsäure, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach Stenhouse keine Gallussäure, aber Zucker und einen rothbraunen, in Weingeist schwer löslichen Körper giebt, ferner etwas Gallussäure, und werden namentlich gebraucht, um Seide schwarz zu färben.

Divi-Divi, oder Libi-Divi. Sind die flachen, etwa 2 Zoll langen, S-förmig gebogenen, etwas rauhen, braunrothen, mit glatten eiförmigen, glänzenden, olivengrünen Samen gefüllten Schoten eines in Südamerika wachsenden Strauches, Caesalpinia coriaria *Willd.* Sie enthalten in ihrer äußeren Schale unmittelbar unter der Epidermis Gerbsäure, die von der Galläpfelgerbsäure jedoch verschieden sein soll, und werden weniger in der Färberei, als in der Gerberei verwendet. Gerbsäuregehalt nach Fleck 32,5, nach Müller 49,3 Proc.

Myrobalanen. Sind die in Ostindien gesammelten Früchte der Gattung Terminalia, besonders der Terminalia chebula *L.* Die über Kalkutta exportirten birnenförmigen Früchte sind etwa 1 Zoll lang, bis 3 Linien dick, grauschwarz, sehr runzlig, hart, mattglänzend, schmecken bitter, abstringirend und enthalten vorzüglich in ihrer Schale eine bedeutende Menge Gerbsäure, die nach Stenhouse sich von Galläpfelgerbsäure dadurch unterscheidet, daß sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Gallussäure, sondern

einen rothbraunen, in Weingeist unlöslichen Körper liefert. Finden in der Färberei in Europa nur beschränkte Anwendung.

Gelbbeeren, Kreuzbeeren, Persische oder Avignon-Beeren. Die im halbreifen Zustande gesammelten und getrockneten Beeren mehrerer Arten des Weg- oder Kreuzdorns (Rhamnus), welche in Persien, der Levante und dem südlichen Europa wachsen. Im Handel werden unterschieden:

Persische Kreuzbeeren, stammen von Rhamnus amygdalinus, R. oleoïdes, R. saxatilis, werden von Aleppo und Smyrna exportirt, sind schön grün, etwas über erbsengroß, laufen nach unten spitz zu, schmecken bitter und enthalten in 4 Fächern fast dreieckige Samen.

Levantische oder Türkische, auch Grenetten genannt, kommen aus Natolien und der Türkei über Constantinopel und Smyrna, sind kleiner als die vorigen und dreifächerig.

Französische oder Avignonbeeren, stammen von Rhamnus infectoria und R. alaternus, kommen hauptsächlich von Avignon, sind dunkelgrün, pfefferkorngroß, plattgedrückt, nach unten spitzig, zweifächerig, nicht so werthvoll als persische.

Italienische, stammen auch von R. infectoria, sind den vorigen gleich.

Ungarische, stammen von Rhamnus cathartica und R. saxatilis, sind erbsengroß, vierfächerig und werden den

Deutschen, welche von Rhamnus cathartica stammen, und auch den

Spanischen, welche von Rhamnus saxatilis kommen, vorgezogen.

Der in den Gelbbeeren vorkommende Farbstoff heißt Xanthorhamnin; er ist von dem Rhamnoxanthin verschieden, welches in der Stammrinde und den Samen von Rhamnus cathartica, in der Wurzelrinde, Stammrinde, dem Bast und der Markhülle der Zweige, und in den Samen von Rhamnus frangula (Faulbaum) enthalten ist (S. 644).

Kane hatte 1844 zwei Farbstoffe aus den Gelbbeeren abgeschieden, von denen er den in Aether löslichen Chrysorhamnin, den in Aether unlöslichen, jedoch in Weingeist löslichen Xanthorhamnin nannte. Gellatly aber konnte das Chrysorhamnin bei seinen 1858 angestellten Untersuchungen der persischen Gelbbeeren nicht auffinden; Aether entzog denselben nur ein grünes Harz, Weingeist dagegen den gelben Farbstoff, das Xanthorhamnin. Er stellte dieses reiner als Kane dar, ermittelte seine Eigenschaften und fand, daß es ein Glucosid sei, welches sich beim Kochen mit verdünnter Säure in Zucker und einen neuen Stoff, das Rhamnetin zersetze. Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaft des Xanthorhamnins und seiner Zusammensetzung glaubt Hlasiwetz dasselbe für identisch mit Quercitrin (S. 637), das Rhamnetin aber für identisch mit Quercetin (S. 639) halten zu müssen. Bolley betrachtet aber die Identität des Xanthorhamnins mit Quercitrin nicht als genügend erwiesen, obgleich er Quercetin, das Zersetzungsproduct des Quercitrins, in den Gelbbeeren aufgefunden hat; und da die Eigenschaften des Rhamnetins und des Quercetins sehr verschieden sind, so zweifelt auch Gellatly an der Identität dieser beiden Substanzen.

Die Gelbbeeren enthalten demnach neben Xanthorhamnin auch Quercetin; möglicher Weise ist Kane's Chrysorhamnin nach Bolley Quercetin gewesen.

Das Xanthorhamnin krystallisirt aus dem heißen nicht zu verdünnten weingeistigen Auszuge der Gelbbeeren beim Erkalten aus und wird durch Umkrystallisiren aus heißem Weingeist gereinigt. Es bildet gelbe, seidenglänzende, fast geschmacklose Nadeln, die in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich sind, aus heißer wäßriger Lösung beim Erkalten nicht wieder als Krystalle sich ausscheiden. Seine Zusammensetzung drückt die Formel $C_{46}H_{28}O_{28} . 10\,HO$ aus. Es löst sich in Kalilauge mit brauner Farbe; seine wäßrige Lösung wird durch Zinn-, Blei- und Thonerdesalze gelb gefärbt. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Rhamnetin und Zucker:

$$\underbrace{C_{46}H_{28}O_{28}}_{\text{Xanthorhamnin}} + \underbrace{6\,(HO)}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_{22}H_{10}O_{10}}_{\text{Rhamnetin}} + \underbrace{2\,(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Zucker}}$$

Das Rhamnetin scheidet sich dabei sogleich als gelber, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslicher Niederschlag aus.

Die Gelbbeeren werden in der Färberei und Druckerei gebraucht. Ihre Abkochung giebt mit Weinstein und Zinnsalz ziemlich feste gelbe Farben auf Wolle, sie dient zum Färben von Leder, Papier u. dgl. und mit essigsaurer Thonerde zusammen zur Darstellung von Tafelfarben für den Kattundruck. Der Werth der Gelbbeeren läßt sich schon nach ihrem Aussehen ermessen; sie dürfen vor Allem nicht schwarz aussehen, weil sie sonst entweder zu reif gesammelt oder feucht aufbewahrt waren und dann weniger brauchbar zum Färben sind.

Aus den fast reifen Beeren des Kreuzdorns (Rhamnus cathartica) gewinnt man

Saftgrün, Blasengrün. Es wird in Frankreich und Deutschland bereitet, indem man Kreuzbeeren zerquetscht 8 Tage stehen läßt, dann die gährende Masse auspreßt und den ausgepreßten Saft über mäßigem Feuer unter Zusatz von etwas Alaun und Potasche zu einem dicken Extract einkocht; dieses wird in Schweinsblasen gefüllt, im Rauchfange ausgetrocknet und dann in den Handel gebracht. Es bildet eine schwarzgrüne, auf dem Bruch glänzende Masse, die in Wasser leicht löslich ist und beschränkte Verwendung zum Färben von Leder und Papier findet.

Es enthält einen von Winkler untersuchten unkrystallisirbaren Bitterstoff, das Rhamnocathartin.

Chinesische Gelbschoten, Wongshy. Die zuerst 1848 von Batavia importirten Früchte der zu den Gentianeen gehörenden Gardenia grandiflora. Sie sind verschieden groß, durchschnittlich 1½ bis 2 Zoll lang, bis ½ Zoll dick, ungleichmäßig röthlichgelb gefärbt, riechen safranähnlich. Ihre harten, brüchigen Schalen schwellen in Wasser bedeutend auf, werden beim Käuen schleimig, während sich der Speichel gelb färbt. Sie schließen viele in einem erhärteten, bitter schmeckenden Brei liegende harte Samen ein, die beim Käuen langsam erweichen und hinterher scharf säuerlich-süß schmecken.

In Berührung mit den Früchten färben sich Wasser und Weingeist gelb- bis feuerroth, Aether wein- bis braungelb. Concentrirte wäßrige Auszüge sind schleimig, gelatiniren beim Vermischen mit Weingeist durch Abscheidung von Pectin und werden auch durch viel Natronlauge oder Potaschelösung schleimig gefällt. Durch Baryt- und Kalkwasser wird ein wäßriger Auszug so vollständig gefällt, daß die über dem gelben Niederschlag stehende Flüssigkeit keine Spur organischer Substanz mehr enthält. In einem wäßrigen Auszuge erzeugt Bleizucker einen gelatinösen Niederschlag, und ein siedender wäßriger Auszug wird durch Zinnsalz dunkel orangeroth, durch Bleiessig orange, durch Alaun, essigsaure Thonerde und essigsaures Zink gelb gefällt.

Wird der Niederschlag, welcher in einem mit Weingeist von Pectin befreiten wäßrigen Auszuge der Gelbschoten durch Baryt- oder Kalkwasser erzeugt ist, mit Salzsäure übergossen, so hinterbleibt ein zinnoberrother Farbstoff, der in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether wenig löslich ist. Außer dem Pectin und diesem Farbstoff sind in den Gelbschoten noch Zucker, Fett und eine eisengrünende Gerbsäure enthalten. In der Asche der Früchte fand Stein Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure.

Der Farbstoff der Gelbschoten ist von Mayer dargestellt und untersucht. Von einem heiß bereiteten weingeistigen Auszuge der Gelbschoten wird der Weingeist größtentheils durch Destillation entfernt, der filtrirte Rückstand mit vielem Wasser und darauf mit Thonerdehydrat gemischt, nach einigen Tagen die Mischung filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der entstandene Niederschlag mit Wasser abgewaschen, in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt und das gebildete, mit Farbstoff gemischte Schwefelblei mit Weingeist ausgekocht. Dieser löst den Farbstoff auf. Wird die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand zur Entfernung von etwa beigemischtem Schwefel nochmals in wenigem Wasser gelöst und diese filtrirte Lösung wiederum neben Schwefelsäure in einem luftverdünnten Raum zur Trockne verdunstet, so erhält man einen rothen Rückstand, den Farbstoff der Gelbschoten, der nach Rochleder mit dem Farbstoff des Safrans (S. 677), dem Crocin, identisch ist. Das Crocin löst sich in Wasser und Weingeist mit rother Farbe; seine wäßrige Lösung wird durch Bleisalze orange gefällt, wenn concentrirt durch concentrirte Schwefelsäure erst indigblau, später violett gefärbt. Crocin zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Crocetin und Zucker, von denen ersteres ein amorphes, dunkelrothes, wenig in Wasser, leicht in Weingeist, schwer in Aether lösliches Pulver ist. Es ist mithin das Crocin ein Glucosid.

Die Gelbschoten finden in der Färberei Verwendung zum Gelbfärben gebeizter und ungebeizter Zeuge. In einem mit lauwarmem Wasser bereiteten Auszuge färbt sich Wolle ungebeizt oder mit Alaun oder essigsaurer Thonerde gebeizt schön orange, mit Zinnsalz oder Bleiessig gebeizt weniger schön orange, mit Kalkwasser getränkt röthlichgelb. Seide färbt sich in dem wäßrigen Auszuge ungebeizt goldgelb, Baumwolle erst nach dem Beizen mit Zinnsalz angenehm orange. Diese Farben widerstehen dem Seifenwasser, werden durch Alkalien gelblich, durch Säuren und Zinnsalz röthlich, bleichen aber im Licht.

In einem mit Potasche- oder Sodalösung vermischten wäßrigen Auszuge der Gelbschoten färbt sich Wolle je nach Menge der zugesetzten Salze röthlichgelb bis grünlichgelb, in mit Kali vermischtem Auszuge glänzend gelb bis grünlichgelb; Seide und Baumwolle verhalten sich in solchen Bädern ähnlich. Die Farben widerstehen dem Seifenwasser, werden im Sonnenlicht nicht so rasch gebleicht und durch Behandeln im Säurebade in schönes Morgenroth verwandelt.

Malvenfarbstoff. Die Blumenblätter der zu den Malvaceen gehörenden Stockrose oder schwarzen Malve, *Althaea rosea*, enthalten einen in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwerer löslichen, jedoch noch nicht rein dargestellten Farbstoff. Die 5 bis 9 Fuß hohe Pflanze stammt aus dem Orient. Sie wird überall in Deutschland als Gartenzierpflanze gezogen, in Bayern, namentlich in Mittelfranken aber in größerer Menge angebauet, da ihre Blüthen früher zum Färben des Weines, neuerdings auch in der Zeugfärberei Verwendung finden. Ihre Blüthen bestehen aus 5 dunkelbraunen, beim Trocknen schwarzbraun werdenden Kronenblättern, die etwa 2 Zoll lang, umgekehrt herzförmig, schwach gekerbt, am Grunde weiß sind, keinen Geruch, aber schleimigen bitteren Geschmack besitzen und von einem doppelten Kelch umgeben sind, deren äußerer kürzerer 6- bis 9-spaltig und sternhaarig zottig, deren innerer aber 5-spaltig ist.

Der wäßrige heiß bereitete Auszug der von Stiel und Kelch befreiten Blüthen ist violettroth, wird durch Säuren carmoisinroth, durch Alkalien grün. Ihr weingeistiger Auszug ist purpurroth, läßt beim Verdunsten einen schwärzlichen stickstofffreien Rückstand, der beim Erhitzen im Glasrohr ein gelbliches, sauer reagirendes Oel liefert. Ihr Auszug mit Schwefelsäure ist dunkelpurpurroth.

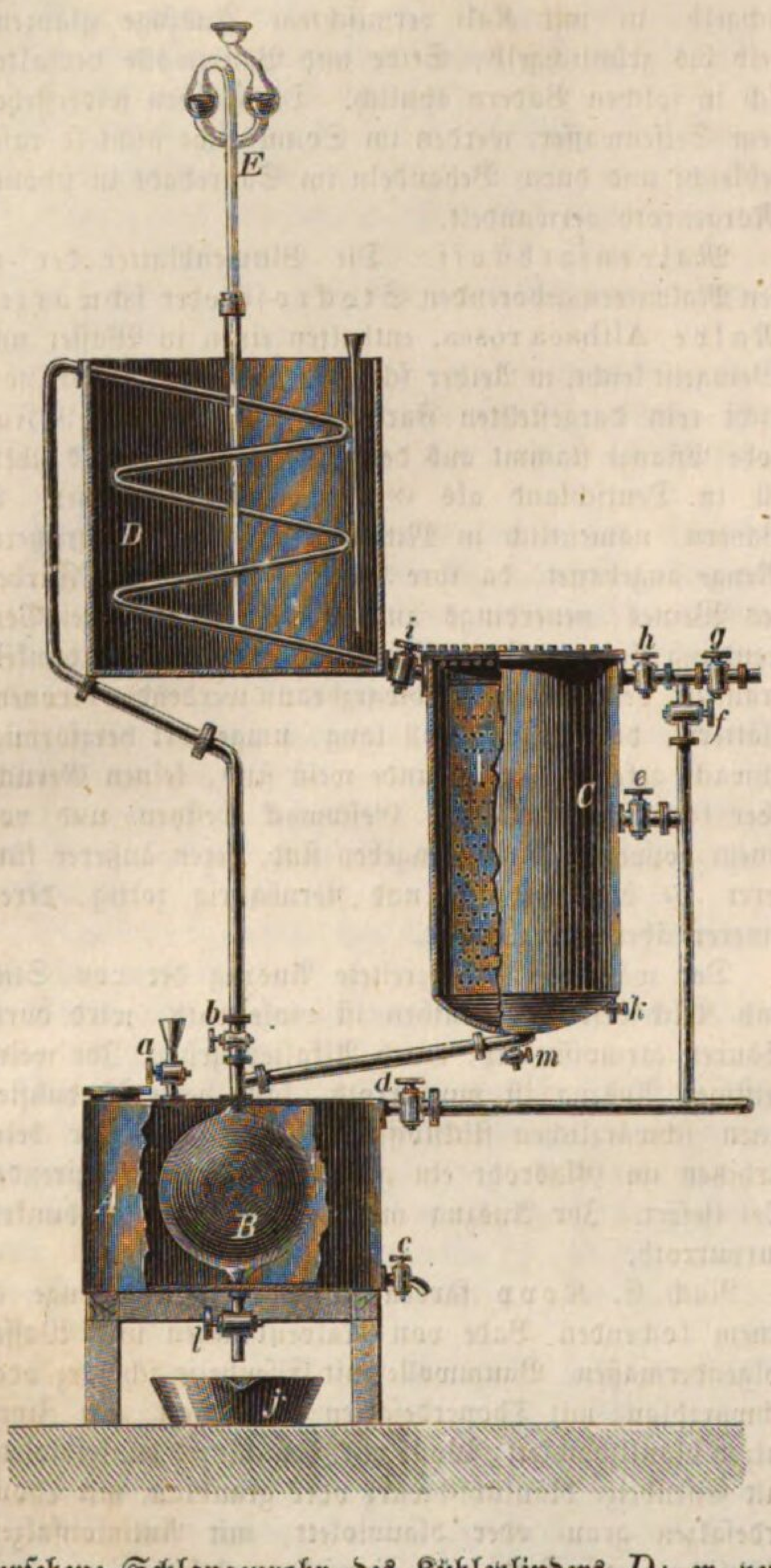
Nach E. Kopp färben sich vorbereitete Zeuge in einem kochenden Bade von Malvenblüthen und Wasser folgendermaßen: Baumwolle mit Eisenbeize schwarz oder schwarzblau, mit Thonerdesalzen violettblau, mit Zinnsalzen bläulichviolett; Wolle mit Zinnchlorid dunkelviolett, mit Eisenbeize bläulichschwarz oder graublau, mit Thonerdesalzen grau- oder blauviolett, mit Antimonsalzen bläulichviolett; Seide mit Zinnsalzen violett.

Für den Zeugdruck verwendet man besser ein weingeistiges Extract der Blüthen, denn man erzielt damit reinere Farbennüancen, als mit dem wäßrigen Auszuge, oder einem Bade, das die Blüthen selbst enthält. Zur Darstellung dieses Extracts, wie überhaupt zur Extraction von Farbesubstanzen mit Weingeist, Aether, Holzgeist, bedient sich E. Kopp des folgenden, im senkrechten Durchschnitt gezeichneten Apparats (Fig. 582):

Die Malvenblüthen werden gleichmäßig in einem vertical stehenden Drahtcylinder geschichtet, der in einem mit Dampfgehäuse umgebenen Cylinder *C* steckt, dann der gefüllte Drahtcylinder oben erst mit Wollenzeug, dann darauf noch mit einer durchlöcherten Eisenblechplatte bedeckt. Nun wird der in einem eisernen Kasten *A* befindliche, mit der nöthigen Menge Weingeist gefüllte

Recipient *B* mittelst des durch den Hahn *d* geleiteten Wasserdampfes erhitzt: der sich bildende Weingeistdampf tritt durch das mit Hahn *b* versehene Rohr in das mit einem durch Quecksilber abgesperrten Sicherheitsrohr *E*

Fig. 582.



versehene Schlangenrohr des Kühlcylinders *D*; er verdichtet sich hier und fließt durch den Hahn *i* und eine im Innern des Cylinders *C* passend geordnete Rinne so auf die durchlöcherte Eisenblechplatte des gefüllten Drahtcylinders, daß er sich in den Malvenblüthen gleichmäßig vertheilen kann. Unterdessen wird aber auch durch den Hahn *e* Wasserdampf in das Gehäuse des Cylinders *C* gelassen. Dadurch wird der durch die Malvenblüthen fließende Weingeist erwärmt; er erschöpft diese und fließt als Extract wieder in den Recipienten *B* zurück. Das Extract wird hier wieder erhitzt, der sich entwickelnde Weingeistdampf wieder im Schlangenrohr verdichtet und der Weingeist kann von Neuem die Malvenblüthen extrahiren. Sind diese nun vollständig extrahirt, was leicht an der Farblosigkeit einer aus dem Hahn *m* entnommenen Probe des Auszuges erkannt wird, so werden die Hähne *d*, *e* und *i* geschlossen, der Hahn *a* geöffnet, um aus dem Behälter *A* den Wasserdampf zu entlassen. Darauf werden die Hähne *f* und *h* geöffnet, um mittelst des durch sie hindurchströmenden Wasserdampfs allen Weingeist aus den Malvenblüthen zu verdrängen. Dann tritt durch den geöffneten Hahn *g* (nach dem Schließen des Hahns *f*) Luft in den inneren Cylinder *C* und beim Oeffnen des Hahns *l* fließt das inzwischen etwas abgekühlte Extract in die Schale *j* ab. Die Hähne *c* und *k* dienen zum Ablassen des bei der Operation verdichteten Wassers.

Die mit Malvenblüthen dargestellten Farben widerstehen der Luft und dem Lichte besser als Blauholzfarben; doch bleichen sie mit der Zeit und vertragen das Waschen mit Seifenwasser nicht.

Orlean, Annotta. Wird aus dem die Samen umgebenden Mark der Früchte des **Orleanbaumes**, Bixa orellana *L.*, bereitet. Dieser 9 bis 12 Fuß hohe Strauch gehört zu den Bixineen, ist auf dem Festlande Südamerikas, besonders im französischen Guiana heimisch und wird dort auch ebenso wie auf den westindischen Inseln angebauet. Auf einem gemeinschaftlichen Stengel wachsen jährlich zwei Mal Blüthenbüschel, die nach dem Verblühen zweiklappige mit weichen Borsten besetzte Samenkapseln hinterlassen. Diese springen bei der Reife beim Drücken zwischen den Fingern mit Knall auf und enthalten eckige Samen in einem rothen Mark eingeschlossen.

Zur Gewinnung des Orleans wird der mit Wasser zum Brei zerstampfte Inhalt der Samenkapseln einige Zeit der Gährung überlassen, dann durch ein Sieb gerieben, der dabei bleibende Rückstand aber wieder mit Wasser zerstampft der Gährung überlassen, bis sich daraus kein Farbstoff mehr absondern läßt. Die durch das Sieb geriebene Masse scheidet beim Stehen den Farbstoff unter Wasser aus. Nachdem letzteres abgezogen ist, wird der zurückbleibende Brei unter Umrühren zur consistenten Masse eingedampft und diese in Fässer verpackt oder in 2 bis 3 Pfd. schwere Brode geformt, in den Handel gebracht.

Nach Leblond soll der Farbstoff nur auf der Oberfläche der Samen liegen; es genügt, dieselben unter Wasser abzureiben, um auf Zusatz einer Säure aus dem Wasser einen Orlean abzuscheiden, der den gewöhnlichen ums Vierfache an Färbevermögen übertrifft.

Orlean ist eine weiche, knetbare, gleichförmige, schöne rothe, widrig und herbe bitterlich schmeckende Masse, die gewöhnlich deshalb unangenehm riecht, weil sie häufig mit Harn angefeuchtet wird, um ihr Austrocknen zu verhüten. Sie bildet ausgetrocknet eine rothbraune, harte, brüchige Masse, die auf Papier einen gelbrothen Strich, beim Zerreiben ein bräunlichrothes Pulver giebt.

Im Handel unterscheidet man den **Guianischen Orlean** als besten, er kommt von Guiana in Broden, die in Bananenblätter eingehüllt sind, und ist ziemlich trocken; dann kommt der **Brasilianische** in Fässern, von weicher Consistenz, übelriechend; **Cayenne-Orlean**, kommt von Cayenne in Weißblechbüchsen, die jede 7 bis 11 Kilogr. enthalten, ist teigartig, roth, riecht nicht nach Harn, läßt nach Royet beim Verbrennen nur

5 Proc. weiße Asche und besitzt ein noch einmal so großes Färbevermögen, wie gewöhnlicher Orlean.

Unter dem Namen Bixin kommt nach Girardin ein Orlean vor, der das sechs- bis zehnfache Färbevermögen des gewöhnlichen besitzt, aus dem Marke der Orleanfrüchte mit Wasser ausgewaschen und aus diesem Wasser mit einer unbekannten Substanz, wahrscheinlich mit Alaun so rasch niedergeschlagen wird, daß sich dabei der Farbstoff nicht zersetzen kann.

Der Orlean verbrennt beim Erhitzen mit hellleuchtender Flamme, hinterläßt grauweiße Asche; er löst sich nur theilweis in Wasser; Weingeist, Aether und fette Oele entziehen ihm den Farbstoff. Seine rothe Lösung in wäßrigen Lösungen der Alkalien und kohlensauren Alkalien wird durch Säure orangeroth gefällt; seine schön blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird bald grün und violett. Mit Thonerde bildet er eine orangerothe, mit Zinnoxydul eine citronengelbe, mit Kupferoxyd eine grüngelbe Verbindung.

Im Jahre 1849 hatte Kerndt aus dem Orlean einen in Wasser löslichen gelben Farbstoff, Orellin, und einen in Weingeist und Aether löslichen rothen Farbstoff, Bixin, abgeschieden, dabei die Bildung des ersteren während seiner Darstellung aus letzterem für wahrscheinlich gehalten. Picard bestätigte diese Vermuthung. Er stellte 1861 das Bixin im reineren Zustande dar: Mit Wasser ausgezogener und wieder getrockneter Cayenne-Orlean wird mit Weingeist erschöpft, der Auszug verdunstet, der bleibende Rückstand mit Aether übergossen, wodurch er sich in einen löslichen und einen wenig in Aether löslichen Theil scheidet. Die ätherische Lösung wird verdampft, der Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung unter Zusatz von Natronlauge gekocht, bis der Weingeist entfernt ist. Dieser den Farbstoff enthaltenden Lösung entzieht man durch Schütteln mit Aether vor und nach ihrer theilweisen Vermischung mit Essigsäure einen terpentinartigen Stoff und eine fette krystallinische Säure, fällt darauf die Lösung ganz mit Essigsäure aus, löst den niedergefallenen, vorher getrockneten Farbstoff in vielem Aether und verdunstet die filtrirte Lösung wieder.

Dieses Bixin ist ein amorpher, beim Zerreiben blutroth erscheinender, spröder, bei 100° nicht erweichender Körper, der wenig in Aether und kaltem Weingeist, leicht in heißem Weingeist, Benzol, alkalischen Flüssigkeiten und Seifenlösung löslich ist. Von weingeistiger Bleizuckerlösung wird seine gelbe bis rothe weingeistige Lösung roth gefällt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht sicher festgestellt.

In der Färberei benutzt man den weingeistigen Auszug des Orleans, um Seide goldgelb, bei nachheriger Behandlung im Säurebade orangeroth, Baumwolle mit Thonerde gebeizt gelb zu färben. Doch sind die Farben in der Luft und dem Sonnenlicht nicht haltbar. Der Werth des Orleans ergiebt sich schon aus seinen äußeren Eigenschaften. Beimengungen von Erde, Sand, Ziegelmehl werden beim Uebergießen des Orleans mit Wasser leicht erkannt und bleiben, ebenso wie beigemengte Thonerdesalze, Potasche u. dgl. bei seinem Verbrennen in der Asche zurück.

Saflor. Die getrockneten dunkelrothgelben Blumenkronen der Färberdistel oder des Saflors, *Carthamus tinctorius L.* Die aus Aegypten und Ostindien stammende zu den Carduaceen gehörende Pflanze wird in Spanien, im Elsaß und mittleren Deutschland cultivirt. Ihr 2 bis 4 Fuß hoher Stengel ist mit mehreren Zweigen besetzt, an denen steife, gezahnte, eiförmige Blätter platt aufsitzen; diese treiben im Juli und August an ihrer Spitze aus festgeschlossener Blüthendecke eine distelähnliche, eigenthümlich riechende und fade bitterlich schmeckende Blumenkrone, welche aus röhrenförmigen, trichterförmig erweiterten, fünftheiligen, Staubfäden und Griffel einschließenden, anfangs hochgelben, später feuergelben Blüthen bestehen. Die Blumenkronen werden gesammelt, sorgfältig im Schatten getrocknet, oder wie in Aegypten nach dem Sammeln erst ausgepreßt, dann auf Sieben in fließendes Wasser gelegt, wieder ausgepreßt und an einem schattigen Ort auf Matten ausgebreitet getrocknet. Im Handel werden unterschieden:

Aegyptischer Saflor, besteht aus den nach der Ernte in angegebener Weise behandelten Blüthen. Er wird in der Nähe von Cairo und in Oberägypten gebauet, bildet gewöhnlich etwas feuchte, stark gepreßte, klumpige Massen von gleichmäßig rothbrauner Farbe und starkem, eigenthümlichem Geruch und kommt hauptsächlich von Alexandrien exportirt über Livorno, Marseille, Triest und Venedig in den europäischen Handel;

Ostindischer Saflor, kommt in kleinen, runden, flachen Broden von Bengalen, China, Persien und den ostindischen Inseln nach England;

Spanischer Saflor, besteht aus lockeren, dunkelrothen, stark riechenden Blüthen, kommt jedoch nur selten von Valencia, Granada und Andalusien versandt in den Handel.

Außer diesen im Werth ziemlich gleichstehenden Sorten wird noch Südamerikanischer Saflor in Caracas und Mexico, Italienischer in der Romagna, Ungarischer namentlich in der Nähe von Debreczin in schöner Qualität, Oesterreichischer bei Wien, Russischer in den Gouvernements Astrachan, Woromisch, Taurien und am Kaukasus, Thüringischer in der Nähe von Erfurt gebauet; aber alle diese Sorten kommen kaum im Handel vor, werden nur zum inländischen Gebrauch verwendet, stehen auch den erst aufgeführten Sorten im Werth nach.

Von den Bestandtheilen des Saflors sind zwei Farbstoffe hervorzuheben: ein in Wasser lösliches, gelbes Saflorgelb, das natürlich in dem bereits ausgepreßten und mit Wasser ausgewaschenen Saflor nicht mehr enthalten ist, und ein in Wasser unlösliches, aber in Weingeist und Sodalösung lösliches Saflorroth, auch Carthamin oder Carthaminsäure genannt. Ersteres findet sich in weit größerer Menge als letzteres im Saflor; neben diesen Farbstoffen enthält er nach Salvétat's Untersuchungen von 8 verschiedenen guten Saflorsorten noch folgende Bestandtheile:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Feuchtigkeit	6,0	11,5	4,5	4,8	6,0	8,0	11,4	6,0
Eiweiß	3,8	4,0	8,0	1,7	4,0	4,0	1,5	3,0
Gelb. Farbstoff m. schwefels. Salzen	30,0	34,0	36,0	28,1	30,2	26,1	28,4	31,0
Extractivstoff	5,0	4,4	6,0	4,1	3,6	4,0	6,5	5,4
Wachsart. Stoff	1,0	0,8	1,2	1,5	0,7	0,6	0,6	0,8
Carthamin	0,5	0,4	0,4	0,6	0,3	0,4	0,3	0,4
Holzfaser	50,4	41,77	38,4	56,0	49,4	46,7	50,4	50,0
Kieselerde	2,0	1,5	3,5	1,0	4,0	8,4	1,2	1,6
Eisenoxyd und Thonerde	0,6	0,8	1,6	0,5	1,0	1,6	0,4	0,5
Manganoxyd	0,1	0,1	0,3	—	0,5	0,1	—	0,1

Von diesen Bestandtheilen des Saflors sind in seinem wäßrigen Auszuge Pflanzeneiweiß, Salze und Saflorgelb enthalten. Wird der mit Essigsäure angesäuerte wäßrige Auszug mit Bleizucker gefällt, das Filtrat vom entstandenen Niederschlage mit Ammoniak neutralisirt, der hierbei sich bildende Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat davon in einer Retorte verdampft, der Rückstand mit absolutem Weingeist ausgezogen und der Auszug wieder bei Luftabschluß verdampft, so entzieht Wasser dem Rückstande das Saflorgelb; die dunkelbraungelbe Lösung reagirt sauer, schmeckt bitter, verändert sich rasch bei Luftzutritt und beim Erwärmen.

Carthamin gewinnt man nach Schlieper in folgender Weise: Man läßt mit Wasser oder essigsäurehaltigem Wasser erschöpften Saflor einige Stunden mit Sodalösung bedeckt stehen, neutralisirt darauf den durch Auspressen gewonnenen rothen alkalischen Auszug mit Essigsäure und steckt etwas Baumwolle hinein, auf der das Carthamin nach 24 Stunden niedergeschlagen sein wird. Der mit Wasser abgespülten Baumwolle entzieht man das Carthamin wieder durch schwache Sodalösung, scheidet es aus diesem Auszuge durch Neutralisiren desselben mit Citronensäure in Flocken aus, löst diese in absolutem Weingeist, gießt die im Wasserbade concentrirte Lösung in eine große Menge Wasser hinein und wäscht das niederfallende Carthamin, bis sich das Wasser rein roth zu färben beginnt.

Carthamin ist ein dunkelbraunrothes, grünlich schillerndes, amorphes Pulver, das sich wenig in Wasser, gar nicht in Aether, leicht mit purpurrother Farbe in Weingeist löst. Letztere Lösung färbt Seide schön rosabis kirschroth, aber nicht haltbar. Seine Zusammensetzung drückt nach Schlieper die Formel $C_{28}H_{16}O_{14}$ aus. Es wird beim Kochen mit Wasser oder Weingeist zersetzt, löst sich in Salpetersäure und wäßriger schwefliger Säure mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, wird aus der letzteren Lösung durch Wasser nicht wieder abgeschieden. Seine Lösung in verdünnter Kalilauge wird allmälig gelb und scheidet ebenso wie seine tief gelbrothen Lösungen in kohlensauren Alkalien und Ammoniak auf Zusatz von Säuren wieder Carthamin aus. Eine ammoniakalische Carthaminlösung wird durch Zinnchlorür gelbbraun, Eisenchlorid braunroth, Quecksilberchlorid roth gefällt.

In den ältesten Zeiten wurde Saflor von den Tyrern zum Färben benutzt, seit langer Zeit verwenden ihn die Chinesen zur Darstellung einer von ihnen Bing genannten Farbe, die sie zum Rothfärben von Zeugen und als Schminke gebrauchen. Auch in Europa ward vom Saflor mehr oder weniger in der Färberei seit der Mitte des 17. Jahrhunderts Anwendung gemacht, als sein Anbau im Elsaß, in Thüringen, Mailand u. s. w., freilich hauptsächlich für den Export nach England, erfolgte; und wenn er auch jetzt nicht mehr so viel Verwendung findet als früher, weil die mit ihm erzielten Farben in Luft, Licht und Seifenwasser nicht haltbar sind, so wird er doch noch wegen der Schönheit dieser Farben in der Seiden- und Wollenfärberei zum Rosaroth-, Feuerroth- und Kirschrothfärben benutzt.

Den gelben Farbstoff des Saflors benutzt man in der Färberei nicht, weil ihn Pflanzenfaser nicht annimmt, er auch für Seide und Wolle durch andere gelbe Farbstoffe reichlich ersetzt wird. Man entfernt ihn sogar so viel als möglich vor der Anwendung des Saflors, indem man diesen in Quellwasser mit Steinen bedeckt erst einweicht und darnach in Sieben unter einem Wasserstrahl so lange wäscht, bis das Waschwasser ungefärbt abrinnt. Aus diesem ausgewaschenen Saflor bereitet man mittelst Soda- oder Potaschelösung eine Carthaminlösung (S. 675). Nachdem sie mit Schwefelsäure oder Citronensaft neutralisirt ist, dient sie direct zum Färben von Baumwolle, auf der sich das Carthamin niederschlägt. Aber Seide und Wolle lassen sich darin nicht direct färben, denn auch eine aus sorgfältig mit Wasser ausgewaschenem Saflor dargestellte Carthaminlösung enthält immer noch etwas Saflorgelb, das sich nicht auf Baumwolle, wohl aber auf Seide und Wolle neben Carthamin mit niederschlagen und deren Farbe verderben würde. Um Seide und Wolle zu färben, läßt man aus der Carthaminlösung das Carthamin erst auf Baumwolle niederschlagen, entzieht der mit Wasser abgewaschenen Baumwolle den Farbstoff wieder mit Sodalösung und benutzt diesen Auszug nach dem Neutralisiren mit Säure.

Um sich von der Güte des Saflors und seinem Werth für die Färberei zu überzeugen, muß man eine bekannte Menge Baumwolle damit ausfärben und dann den Ton der Farbe mit dem vergleichen, der eine gleiche Menge Baumwolle unter gleichen Umständen bei Verwendung eines guten Saflors angenommen hat.

Safran, Crocus. Die getrockneten Blüthennarben des zu den Irideen gehörenden Safrans, Crocus sativus *L.* Die Pflanze ist ein Zwiebelgewächs, das aus dem Orient stammt, im ganzen südlichen Europa, Oesterreich, Böhmen und einigen Gegenden Deutschlands angebauet wird. Ihre lilienartige Blume ist roth, inwendig violett gestreift, ihr aus der Zwiebel heraufkommender Griffel endigt in drei Narben, die etwa zolllang, unten dünn, oben keilförmig erweitert, an der Spitze verdickt, zugerundet und mit drei fein gekerbten Einschnitten versehen sind; sie sind unten gelbroth, werden nach oben hin dunkler und sind an der Spitze scharlachroth. Diese werden im Herbst sorgfältig gesammelt und in der Sonnenwärme oder in Trockenöfen getrocknet als Safran in den Handel gebracht.

Safran bildet ein Haufwerk von rothen, gedrehten, zähen, biegsamen, fettig anzufühlenden Fäden, mit einigen gelben Griffeltheilchen hin und wieder untermischt; er riecht eigenthümlich, gewürzhaft, schmeckt bitter, färbt

den Speichel beim Käuen gelb. Man unterscheidet nach den Productionsländern:

Persischen Safran, ist der beste, wird in der Nähe von Baku geerntet, ist purpurroth, riecht stark, kommt in 3/4 Fuß im Durchmesser haltenden, einige Linien dicken, zusammengeklappten Kuchen, jedoch nur selten in den Handel;

Türkischen oder Levantischen Safran, ist schlecht gereinigt, feucht, riecht schwach und fühlt sich fettig an, weil die mit seinem Auslesen beschäftigten Arbeiter die Finger mit Sesamöl bestreichen, um seine Farbe zu erhöhen; er kommt in Klumpen über Triest oder Venedig, oder über Semlin nach Pesth und Wien;

Oesterreichischen Safran, die beste europäische Sorte, wird in Niederösterreich bei Stein, Mölk und St. Pölten und im Marchfelde geerntet, übertrifft den türkischen an Güte, besteht aus sehr großen, feuerrothen Blüthennarben, riecht stark gewürzhaft, ist zähe, biegsam, doch trocken und sehr rein;

Französischen Safran, kommt am häufigsten im deutschen und niederländischen Handel vor, wird unterschieden in Gatinois, der im Departement Loiret, sowie von Pithivers und Orleans geerntet ist, und Avignon Safran, der bei Avignon, Toulouse und Angouleme gewonnen wird; besonders der erstere zeichnet sich durch breite, hochrothe Narben, starken Geruch und Trockenheit aus.

Außer diesen besten Safransorten wird noch sehr werthvoller Russischer Safran an der persischen Grenze gebauet, aber nicht mehr in den Handel gebracht; Ungarischer Safran gehört zu den besten Sorten, Spanischer ist meistens mit Fett schwerer gemacht, Italienischer ist blasser als andere Sorten, aber doch gut, Englischer von vorzüglicher Qualität, kommt aber im Handel selten vor.

Der Safran enthält einen Farbstoff, der zuerst von Johnson dargestellt, von Henry untersucht und Safrangelb oder Polychroit genannt worden ist. Neuerdings ist er von Quadrat ausführlich untersucht und von Rochleder, nachdem er ihn in den Gelbschoten aufgefunden hatte, Crocin genannt (S. 669). Außer diesem Farbstoff, von dem darin 51,5 Proc. enthalten sein soll, enthält der Safran ein krystallisirbares Fett, ein gelbes, flüchtiges, angenehm riechendes Oel, Traubenzucker und eine wahrscheinlich eigenthümliche Säure (Quadrat), Eiweiß, Gummi und Holzfaser (Bouillon Lagrange und Vogel). Seine 8,93 Proc. betragende, alkalisch reagirende Asche enthält Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Chlor, Kali, Natron, Kalk, Magnesia (Quadrat).

Crocin wird nach Quadrat in folgender Weise gewonnen: Mit Aether extrahirter Safran wird mit Wasser gekocht, die Abkochung mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und der aus Schwefelblei und Farbstoff bestehende Niederschlag abfiltrirt und mit Weingeist ausgekocht. Die dabei gewonnene weingeistige Lösung des Farbstoffs wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und schließlich die filtrirte wäßrige Lösung wieder verdunstet. Das zurückbleibende Crocin ist ein morgenrothes, geruchloses Pulver, das beim Erhitzen erst schwärzlichbraun, dann rothbraun und bei 200° zersetzt wird, sich in Wasser, Lösungen der Alkalien mit gelber Farbe, leicht in Weingeist, schwer in Aether löst und der Formel $C_{20}H_{13}O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt sein soll. Es ist ein Glucosid.

In der Zeugfärberei findet Safran nur beschränkte Anwendung. Sein wäßriger und weingeistiger Auszug wird zum Roth- und Gelbfärben und nach Zusatz von Säuren zum Blau-, Lilla- und Grünfärben der Seide benutzt.

Der Werth des Safrans läßt sich schon nach seinem äußeren Ansehen beurtheilen, außerdem eine Verfälschung desselben mit Ringelblumen, Saflor (Fömінell) und länglich gespaltenen Granatblüthenblättern bei seinem Einweichen in Wasser erkennen, wobei diese durch ihre Gestalt sich hinreichend vom Safran unterscheiden. Bei einer Verfälschung mit Fasern von geräuchertem Rindfleisch wird der Safran beim Erhitzen den verbrennenden thierischen Substanzen eigenthümlichen Geruch entwickeln, und bei schon erfolgter theilweiser Extraction seines Farbstoffs färbt er den Speichel beim Käuen nicht mehr genügend gelb.

Sumach, Schmack. Die klein zerriebenen Zweige und Blätter mehrerer Sumacharten, besonders des Gerbersumachs, Rhus coriaria *L.* Der zu den Terebinthaceen gehörende 10 bis 15 Fuß hohe Strauch wächst im südlichen Europa wild, wird in Sicilien und Spanien angebauet. Sein Stamm und seine Zweige sind braun, letztere wie die Blattstiele behaart; seine Blätter sind aus mehreren eiförmigen, hellgrünen, stumpf gesägten, einander gegenüber stehenden Blättchen zusammengesetzt; seine am Ende der Aeste sitzende grüngelbe Blüthe bildet bei der Reife eine beerenartige Frucht. Kurz vor der Blüthe im Juli und August werden die jungen Zweige und Blätter gesammelt, an der Sonne getrocknet, dann mit Stöcken geschlagen und die dabei sich trennenden Holztheilchen, Blätter und Blüthenstiele auf Mühlen zu einem groben Pulver verwandelt, welches als Sumach in folgenden Sorten im Handel vorkommt:

Sicilianischer Sumach, die beste Sorte, ist ein grüngraues, grobes, herbe adstringirend schmeckendes Pulver, kommt auch feingemahlen von Palermo und Messina in den Handel;

Spanischer Sumach, steht an Güte dem vorigen nicht nach, wird nur in geringer Menge von Malaga exportirt;

Portugiesischer Sumach, ist 1/4 schlechter als die vorigen, wird viel über Lissabon und Oporto in den Handel gebracht;

Französischer Sumach, ist von geringer Güte, wird vom myrthenblättrigen Sumach (Rhus myrthifolia) in der Gegend von Avignon und Montpellier gewonnen, aber selten exportirt.

Außer diesen Sorten kommen noch als Sumach im Handel vor:

Die gepulverten Blätter von Perückensumach (Rhus cotinus *L.*) als Venetianischer oder Tyroler Sumach, vom nordamerikanischen Gerbersumach (Rhus glabrum), canadischen (Rhus canadense) und virginischen Gerbersumach (Rhus typhinum).

Der hauptsächlichste Bestandtheil des Sumachs, der seine Anwendung in der Färberei und Gerberei bedingt, ist Gerbsäure, die nach Stenhouse mit der Galläpfelgerbsäure identisch ist. Es enthielten Gerbsäure:

Sicilianischer Sumach	16,2 Proc.	nach	Davy;
Spanischer „	16,4 „	„	„
„ „	10,4 „	„	Frank;
Carolina „	5,0 „	„	Cassincourt;
Virginia „	10,0 „	„	„

In der Färberei werden vorzüglich sicilianischer und spanischer, in der Gerberei dagegen französischer und venetianischer Sumach verbraucht. Häufige Verwendung findet in der Färberei seine wäßrige Abkochung als Hülfsmittel, um die Töne der Farben zu heben oder zu ändern; doch müssen solche Abkochungen entweder frisch bereitet angewendet werden, da sie sehr rasch in Gährung übergehen und dabei ihre Gerbsäure sich in Gallussäure verwandelt, oder nachdem sie nach ihrer Bereitung sogleich mit etwas Kreosot vermischt waren, welches, von Calvert dazu empfohlen, ihre Gährung verhindert.

In einer heißen Sumachabkochung färben sich Baumwollenstoffe haselnußbraun, dann beim Passiren durch Kalkwasser grünlich, darauf in Eisenvitriollösung dunkelschiefergrau und endlich in einer Blauholzabkochung schön schwarz; in Sumachabkochung gefärbt werden sie in Zinnsalzlösung schön gelb und darnach in einer Rothholzabkochung dauerhaft roth. Wolle färbt sich in einer Sumachabkochung orangegelb, die Farbe ist aber wenig dauerhaft.

4) Farbstoffe aus ganzen Pflanzen. — Flechtenfarbstoffe. — Orseille, Persio und Lackmus werden im Handel als drei Farbesubstanzen unterschieden, die aus Flechten dargestellt werden, jedoch in diesen nicht schon fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst aus gewissen Bestandtheilen der Flechten unter bestimmten Verhältnissen, z. B. bei ihrem Kochen mit Wasser, wäßrigen Alkalien, oder beim Einwirken von Luft und Ammoniak auf dieselben bilden. Obgleich diese drei Farbesubstanzen sich in der äußeren Form wenig gleichen, so sind sie doch ähnlich hinsichtlich der Beschaffenheit ihres Farbstoffs. Aber keineswegs ist dieser in allen gleich, auch nicht ein einfacher Stoff. Je nach der Flechtenart, welche zur Darstellung dieser drei Farbesubstanzen verwendet war, oder je nach ihrer Verarbeitung, sind sie Gemenge verschiedener Farbstoffe, oder Gemenge von Farbstoffen und anderen Zersetzungsproducten der Flechtenbestandtheile, deren Umwandlung in Farbstoff nicht erreicht war oder überhaupt nicht zu erreichen ist. Außerdem enthalten die drei Farbesubstanzen in der Regel noch geringe Mengen anderer Flechtenbestandtheile, die überhaupt keine Farbstoffe sind oder bilden können; auch sind ihnen zu gewissen Zwecken ihrer Verwendung zuweilen noch verschiedene Stoffe organischen und unorganischen Ursprungs zugesetzt.

Um eine Ansicht über die Natur der Flechtenfarbstoffe gewinnen zu können, ist es nöthig, die wichtigsten Bestandtheile derjenigen Flechten zu kennen, welche zu ihrer Darstellung dienen. Diese Flechten wachsen theils an Bäumen, theils an Felsen, kommen an den Küsten des Mittelmeeres, an den spanischen, französischen, holländischen, englischen, schwedischen Küsten, auf den canarischen Inseln, den Orkney-Inseln, Corsica, in Wallis und vielen Gegenden Deutschlands vor. Die wichtigsten sind etwa folgende: Lecanora tartarea, Lecanora parella, Variolaria dealbata, Variolaria lactea, Variolaria orcina, Roccella tinctoria (var. fuciformis), Roccella montagnei, Usnea florida, Usnea barbata, Usnea hirta, Usnea plicata, Evernia prunastri, Cladonia rangiferina, Parmelia furfuracea, Ramalina calicaris, Gyrophora pustulata u. a.

In allen diesen Flechten finden sich farblose Verbindungen, die größtentheils Säuren sind und eine ähnliche Constitution wie die Glucoside (S. 596) besitzen. Wie diese bei der Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme in Zucker und andere Stoffe der verschiedensten Art zerfallen, so zersetzen sich unter denselben Verhältnissen die meisten Flechtensäuren unter Wasseraufnahme in eine Orcin genannte Substanz und Kohlensäure, oder in Orcin und solche Verbindungen, die zum Theil bei weiterer Einwirkung von Agentien in Orcin und Kohlensäure zerfallen. Das Orcin entspricht bei der Zersetzung der Flechtensäure dem bei der Zersetzung der Glucoside auftretenden Zucker. Und das Orcin spielt eine Hauptrolle bei der Bildung von Flechtenfarbstoffen; denn es zerlegt sich beim Einwirken von feuchter Luft und Ammoniak unter Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff in Wasser und Orceïn. Letzteres ist derjenige Farbstoff, welcher in den meisten aus den genannten Flechten bereiteten Farbesubstanzen in größter Menge vorkommt.

Bei der Darstellung von Flechtenfarbstoffen hat man demnach zuerst die unter gewissen Verhältnissen Orcin liefernden Flechtenbestandtheile zu gewinnen, darauf die Umstände herbeizuführen, unter denen sich das gebildete Orcin in Orcein verwandelt. Solche Flechtenbestandtheile sind folgende:

1) Lecanorsäure. Sie wurde 1842 von Schunck entdeckt, findet sich vorzüglich in den verschiedenen Lecanora- und Variolariaarten und wird aus diesen gewonnen, wenn man sie mit einer weingeistigen Ammoniaklösung oder mit Kalkmilch auszieht, den Auszug mit einer Säure fällt und den Niederschlag aus erwärmtem Weingeist umkrystallisirt. Die Lecanorsäure bildet sternförmig vereinigte Nadeln, die sich schwer in Wasser, leichter in Weingeist und Aether, sehr leicht in siedendem Weingeist lösen, der Formel $C_{32}H_{14}O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt sind. Sie ist eine einbasische Säure, bildet beim Erhitzen Orcin und ein brenzliches Oel, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls Orcin. Ihre Lösung in wäßriger Ammoniaklösung färbt sich an der Luft roth, ihre weingeistige Lösung bildet beim Kochen Orsellinsäureäther, färbt sich mit Eisenchlorid purpurroth; ihre Lösung in Kalk- oder Barytwasser enthält beim Kochen erst ein Salz der gebildeten Orsellinsäure, dann zuletzt Orcin, während sich ein kohlensaures Salz abscheidet:

$$\underbrace{C_{32}H_{14}O_{14}}_{\text{Lecanorsäure.}} + \underbrace{2\,HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{2\,(C_{16}H_8O_8)}_{\text{Orsellinsäure.}}$$
$$= \underbrace{4\,(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{2\,(C_{14}H_8O_4)}_{\text{Orcin.}}$$

Aus der nur kurze Zeit gekochten Lösung der Lecanorsäure in Kalkwasser wird durch Salzsäure die Orsellinsäure ausgeschieden. Sie erscheint nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist in farblosen Krystallmassen, löst sich leichter in Wasser als Lecanorsäure, schmilzt bei 176° und zerfällt dabei unter Schäumen in Kohlensäure und Orcin.

2) Erythrin. Ist von Heeren in Roccella tinctoria (var. fuciformis) entdeckt, wird dargestellt, indem man diese Flechte mit kalter Kalkmilch auszieht, durch den gelben Auszug rasch Kohlensäure leitet, den entstehenden Niederschlag mit Weingeist gelinde erwärmt und die mit Thierkohle geschüttelte und filtrirte Lösung mit so vielem heißen Wasser mischt, daß eine bleibende Trübung entsteht; beim Erkalten scheidet sich das Erythrin vollständig ab. Das Erythrin bildet weiße, kugelige Massen, die sich schwer in kochendem Wasser und in Aether, leicht in Weingeist lösen, der Formel $C_{56}H_{30}O_{28} \cdot 4(HO)$ entsprechend zusammengesetzt sind. Es verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser und zersetzt sich unter schwacher Kohlensäureentwicklung; löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefel- oder Salzsäure und wird aus der Lösung durch Wasser wieder abgeschieden. Seine Lösung in Weingeist färbt sich mit Eisenchlorid purpurviolett. Beim Kochen des Erythrins mit Wasser, Weingeist oder mit wäßrigen Lösungen der Alkalien bilden sich Pikroerythrin und Orsellinsäure:

$$\underbrace{C_{56}H_{30}O_{28}}_{\text{Erythrin.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin.}} + \underbrace{2(C_{16}H_8O_8)}_{\text{Orsellinsäure.}}$$

Das Pikroerythrin, welches zuerst von Heeren als Erythrinbitter und von Kane als Amarythrin beschrieben, von Schunck reiner dargestellt und untersucht ist, bleibt beim Verdunsten der gekochten weingeistigen Lösung des Erythrins neben Orsellinsäureäther zurück. Beim Mischen dieses Rückstandes mit Wasser bleibt letzterer ungelöst; die davon abfiltrirte Lösung scheidet nach dem Verdampfen nach einiger Zeit Pikroerythrin aus, das zwischen Papier gepreßt, mit Aether abgewaschen durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wird. Das Pikroerythrin bildet sternförmig gruppirte Nadeln, ist leicht in heißem Wasser und in Weingeist, wenig in Aether löslich. Seine Zusammensetzung in krystallisirtem Zustande drückt die Formel $C_{24}H_{16}O_{14} \cdot 2(HO)$ aus. Es verwittert an der Luft, schmilzt bei 158°; seine wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurviolett, seine ammoniakalische Lösung an der Luft roth und beim Kochen mit Barytwasser zerlegt es sich unter Wasseraufnahme in Kohlensäure, Orcin und einen eigenthümlichen zuckerähnlichen Stoff, den Erythromannit oder Phycit:

$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{2(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythromannit.}}$$

3) Evernsäure. Sie wurde von Stenhouse und von Hesse aus Evernia prunastri dargestellt. Man zieht die Flechte mit Kalkmilch aus, fällt den gelben filtrirten Auszug mit Salzsäure, trocknet den entstandenen Niederschlag und erschöpft ihn mit Aether; die beim Verdunsten dieses Auszuges bleibende Evernsäure wird durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Sie bildet weiße, kugelige Krystallaggregate, die leicht in Weingeist und Aether, schwer in Wasser löslich sind, bei 164° schmelzen, beim Destilliren Orcin und brenzliches Oel geben und der Formel $C_{34}H_{16}O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt sind. Sie ist eine einbasische Säure; ihre ammoniakalische Lösung röthet sich an der Luft; beim Kochen mit Lösungen der Alkalien liefert sie unter Wasseraufnahme Everninsäure, Orcin und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure.}} + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{2(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}}$$

4) Usninsäure. Sie wurde von Knop 1843 in einigen Usneaflechten, von Rochleder und Heldt in Cladonia rangiferina, Parmelia furfuracea und Ramalina calicaris aufgefunden, von Hesse ausführlich untersucht. Die Flechten werden mit dünner Kalkmilch extrahirt, der Auszug mit Salzsäure gefällt, der entstandene Niederschlag mit Alkohol ausgekocht und das dabei ungelöst Gebliebene in kochender Essigsäure gelöst, welche Lösung beim Erkalten Usninsäure abscheidet. Sie bildet dünne, schwefelgelbe Nadeln, zeigt je nachdem sie aus einer oder der anderen Flechte gewonnen war, abweichende Eigenschaften (Alpha- und Beta-Usninsäure) und giebt auch beim Erhitzen, oder beim Kochen mit wäßrigen Lösungen der Alkalien neben anderen Producten ein Orcin (Betaorcin), das dem gewöhnlichen Orcin (Alphaorcin) nicht in allen Eigenschaften gleicht. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{36}H_{18}O_{14}$; sie ist eine einbasische Säure und erleidet nach Hesse unter gewissen Bedingungen wahrscheinlich eine ähnliche Zersetzung, wie die Lecanorsäure.

5) Roccellsäure. Sie wurde 1830 von Heeren in der Roccella tinctoria entdeckt. Man verdunstet den ätherischen Auszug der Flechte, löst den Rückstand in möglichst wenig kochender Boraxlösung, woraus beim Erkalten ein Theil der Roccellsäure auskrystallisirt, und wiederholt dieselbe Operation mit der aus der Mutterlauge mit Salzsäure wieder abgeschiedenen Säure; sie wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem heißen Weingeist gereinigt. Sie bildet blendend weiße Säulen, ist in Wasser unlöslich, in kaltem verdünnten Weingeist schwer, in kochendem verdünnten Weingeist, in kaltem absoluten Weingeist, Aether, in Boraxlösung leicht löslich. Sie schmilzt bei 132°, entwickelt beim Erhitzen einen Fettgeruch, ist der Formel $C_{34}H_{32}O_8$ entsprechend zusammengesetzt und eine zweibasische Säure.

Die vier ersten der hier angeführten Flechtenbestandtheile liefern unter geeigneten Umständen als Zersetzungsproduct:

Orcin. Es ist das Orcin eigentlich ein Spaltungsproduct der Orsellinsäure (S. 681) und daher kann man von allen den Körpern, welche Orcin liefern, annehmen, daß sie unter geeigneten Umständen auch Orsellinsäure bilden. Aber es scheint das Orcin schon

in mehreren Flechten vorzukommen; von Robiquet wurde es 1829 entdeckt. Nach Stenhouse wird eine Roccella- oder Lecanoraflechte mit Kalkmilch erschöpft, der Auszug einige Stunden gekocht, um den gelösten orsellinsauren Kalk in kohlensauren Kalk und Orcin zu zersetzen, aus der Lösung mit Kohlensäure der überschüssige freie Kalk gefällt, das Filtrat aber im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit siedendem Weingeist ausgezogen, das nach einigen Tagen in diesem Auszuge abgeschiedene Orcin zwischen Papier gepreßt und noch aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Das Orcin bildet farblose sechsseitige Säulen, schmeckt widerlich süß, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_8O_4 . 2(HO)$. Es schmilzt bei 58°, verliert sein Krystallwasser und bei 290° destillirt wasserfreies Orcin unverändert über. Seine neutral reagirende wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth, durch Bleiessig weiß gefällt. Wird es zerrieben neben eine Schale mit Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. unter eine Glasglocke gestellt, so daß es bei gewöhnlicher Temperatur der langsamen Einwirkung von Salpetersäuredämpfen ausgesetzt ist, so bräunt es sich allmälig und wird nach einigen Tagen durch und durch roth geworden sein. Das Orcin ist dann nach de Luynes in einen in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Farbstoff verwandelt, der sich aus der wäßrigen Lösung durch Kochsalz fällen läßt, durch Ammoniak vorübergehend, durch Alkalien bleibend violett gefärbt wird und Wolle und Seide ohne Beizmittel roth färbt.

In ammoniakhaltiger Luft bleibt trockenes Orcin unverändert; nur wenn es feucht ist, nimmt es Ammoniak und Sauerstoff auf, und zersetzt sich in Orceïn und Wasser:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{6O}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Orcein.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Das Orcein ist ein braunes, amorphes Pulver, das sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist mit scharlachrother, in wäßrigen Lösungen der Alkalien mit purpurrother Farbe löst und aus ersterer Lösung durch Wasser, aus letzterer durch Kochsalz wieder ausgeschieden wird. Die ammoniakalische Lösung des Orceins wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande, auch durch Schwefelwasserstoff entfärbt, an der Luft aber wieder roth.

Auf den erwähnten Zersetzungen der angeführten Flechtenbestandtheile beruht die Gewinnung folgender drei Farbesubstanzen:

1) Orseille. Wird besonders von Roccella- und Lecanoraflechten bereitet. Sie werden gemahlen, mit gefaultem Harn oder wäßrigem Ammoniak (mit dem Gaswasser der Gasfabriken) übergossen an der Luft stehend der Gährung überlassen. Schon nach einigen Tagen nimmt die Mischung eine rothe, nach etwa 14 Tagen eine schöne violette Farbe an. Dann ist die Orseille fertig. Sie wird als weiche breiartige Masse von eigenthümlichem Geruch und alkalischem Geschmack in Fässer verpackt und vor dem gänzlichen Austrocknen geschützt.

Häufig wird den mit Harn übergossenen Flechten schon nach einigen Tagen etwas Kalk zugesetzt, die Mischung öfter umgerührt und 4 bis 6 Wochen stehen gelassen, bis sie die gewünschte Farbe angenommen hat. Eine geringe Menge arsenige Säure oder Alaun wird ihr auch wohl zugemischt, um einer Fäulniß entgegenzutreten. Oder man sucht die Mischung möglichst viel mit Luft in Berührung zu bringen, was Robinson erreicht, indem er den mit Ammoniak versetzten Teig der Flechten wiederholt durch einen Cylinder treibt, dessen Boden durchlöchert ist, Thillay aber, indem er mit einem Gebläse oder einer Pumpe direct Luft in die Mischung treibt.

Im Handel wird unterschieden:

Kraut-Orseille, Orseille de mer; sie wird aus der Roccellaflechte gewonnen, die auf den Azoren, den canarischen Inseln, am Cap der guten Hoffnung, auf Sardinien u. s. w. wächst, und an Ort und Stelle, sehr viel auch in Holland fabricirt;

Erd-Orseille, Orseille de terre; sie ist schlechter als die vorige, sehr verunreinigt, wird aus Variolaria orcina in der Auvergne, aus V. dealbata in den Pyrenäen, aus Lecanora tartarea in Schweden bereitet. Sie kommt von Lyon und aus Italien in den Handel.

Auf angegebene Weise dargestellt, enthält die Orseille außer ihrem hauptsächlich aus Orcein bestehenden Farbstoff auch den holzigen Theil der Flechte. Da aber dieser bei gewissen Anwendungen der Orseille hinderlich ist, so hat man vorgeschlagen, den in der Orseille enthaltenen Farbstoff mit Wasser auszuwaschen und den Auszug durch Abdampfen zu concentriren. Während des Abdampfens wird jedoch der Farbstoff stets mehr oder weniger verändert; die Orseilleextracte haben nicht dieselben färbenden Eigenschaften wie die Orseille selbst; und dadurch wurde man veranlaßt, aus der Flechte die in Farbstoffe verwandelbaren Bestandtheile abzuscheiden und erst mit diesen die zur Entwicklung der Farbe dienenden Operationen vorzunehmen. Von den sogenannten farbstoffgebenden Substanzen enthalten die Flechten verschiedene Mengen, die zwischen 2,5 bis 12 Proc. schwanken. Um sie zu gewinnen und in Farbstoff zu verwandeln, um also

Orseilleextract darzustellen, empfiehlt Chaubois einen wäßrigen Auszug der Flechten wie gewöhnlich mit Ammoniak oder Harn zu behandeln; besser dürfte es aber nach Martin sein, den heiß bereiteten, filtrirten wäßrigen Auszug bis auf 1,09 spec. Gew. zu verdunsten, ihn dann mit 15 Proc. einer wäßrigen Ammoniaklösung von 0,92 spec. Gew. zu mischen, das Gemisch unter öfterem Umrühren der Luft auszusetzen, bis es die gewünschte Farbe angenommen hat, und ihm schließlich etwas Soda zuzusetzen, wenn es violett, oder etwas Säure zuzusetzen, wenn es röthlich sein soll. Anstatt zur Extraction der Flechtenbestandtheile sich des Wassers zu bedienen, wenden Fuacier und auch Murdoch Weingeist an. Sie destilliren vom heiß bereiteten weingeistigen Flechtenauszuge die größte Menge Weingeist ab, mischen den Rückstand mit Wasser, filtriren ungelöst bleibendes Harz ab und setzen nun die klare wäßrige Lösung mit Ammoniak gemischt der Luft aus. Auch sucht man nach dem von Stenhouse angegebenen

Verfahren die Flechtenbestandtheile in Orcin überzuführen (S. 683) oder befolgt dazu ein von de Luynes vorgeschlagenes Verfahren: Die eine Stunde lang in Wasser eingeweichten Flechten werden mit einer kleinen Menge gelöschten Kalk bestreuet, öfter umgerührt, nach $^1/_4$ Stunde abgepreßt, die abgepreßte Flüssigkeit rasch filtrirt und mit Salzsäure gefällt*). Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet, bis er rissig zu werden beginnt. Dann bringt man ihn in einen Kessel, mischt ihn mit einer zu seiner vollständigen Zersetzung nicht ganz hinreichenden Menge pulverisirten gelöschten Kalk (als Kalkmilch?) und erhitzt das Gemenge 2 Stunden lang auf 150°. Dann filtrirt man die Flüssigkeit vom gebildeten kohlensauren Kalk ab; sie scheidet beim Erkalten oder nach gelindem Verdampfen Orcin ab. Dieses wird zur Gewinnung von Orseilleextract in einer beliebigen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak gemischt der Einwirkung der Luft ausgesetzt, bis sie die gewünschte Farbe angenommen hat.

Französischer Purpur (Pourpre française); Orseille-Violett. Mit diesem Namen bezeichnet W. Spence den Flechtenfarbstoff in festem Zustande. Das Verfahren seiner Darstellung wurde ihm 1859 für England patentirt und im Wesentlichen stimmt es mit folgendem überein, welches Guinon beschreibt: Man läßt die Flechten einige Minuten mit wäßriger Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, preßt sie aus, fällt die klare Flüssigkeit mit Salzsäure, sammelt die ausgeschiedenen Flechtensäuren, löst sie nach dem Waschen mit Wasser wieder in wäßriger Ammoniaklösung und setzt diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus. Statt nun aber, wie bei Bereitung von Orseilleextract, die Mischung stehen zu lassen, bis sie violett geworden ist, wird sie schon sobald sie kirschroth geworden ist zum Sieden erhitzt, nach einigem Sieden in große flache Schalen so vertheilt, daß sie darin eine etwa 5 bis 6 Centimeter hohe Schicht bildet, und nun so lange einer Temperatur von 70 bis 75° ausgesetzt, bis sie purpurviolett geworden ist. Darauf fällt man den Farbstoff aus der Lösung mit einer Chlorcalciumlösung, sammelt denselben und wäscht ihn vor dem Trocknen mit Wasser ab.

Dieser französische Purpur besitzt eine schöne tiefe Granatfarbe; sein violetter Farbenton wird selbst durch starke Säuren nur wenig ins Röthliche umgeändert, wodurch er sich wesentlich von der Orseille unterscheidet. Er ist eine Verbindung des Flechtenfarbstoffs mit Kalk, ein Kalklack.

Unter Berücksichtigung der bereits angeführten Eigenschaften, welche die Flechtensäuren und ihre Zersetzungsproducte besitzen, läßt sich ermessen, welche Farbstoffe in der Orseille, den Orseilleextracten und im französischen Purpur enthalten sind. Je nach den zu ihrer Bereitung verwendeten Flechten und je nach dieser Bereitungsweise können verschiedene und noch nicht veränderte Flechtensäuren und Orcin darin vorkommen, ihr Hauptfarbstoff wird aber immer Orcein sein, entstanden durch Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff aus dem Orcin, dem Zersetzungsproduct der Flechtensäuren.

In der Färberei wird die mit Wasser übergossene Orseille oder es werden die Orseilleextracte besonders zum Färben von Wolle und Seide verwendet. Die Orseillelösungen sind carmoisinroth bis violett, Alkalien färben sie etwas dunkler und mehr violett; violette Lösungen werden durch etwas Ferridcyankalium röthlich; Alaun fällt sie braunroth und die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit ist gelb; Zinnsalz fällt sie röthlich, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist hellroth; Säuren färben sie zwiebelroth.

Die mit Orseille hervorgerufenen Farben, z. B. Purpur, Lilla und Braun für Wolle, Violett für Seide, sind sehr schön, leider nicht echt. Man verwendet daher Orseillebäder häufig nur, um schon gefärbten wollenen und seidenen Zeugen Lüster zu geben. Dagegen kann man den französischen Purpur zu allen Operationen des Färbens und Druckens verwenden. Die damit erzielten Farben sind in der Luft und beim Einwirken von Säuren echt. Um Seide und Wolle damit violett zu färben, zersetzt man ihn in Wasser vertheilt mit Oxalsäure oder Schwefelsäure, filtrirt die ausgeschiedenen Kalksalze ab und taucht die Stoffe in die mit Ammoniak vermischte violette Lösung. Auch mit schwachen Säuren gemischt färbt die Lösung des französischen Purpurs Seide roth, mit Indiglösung rein violett, mit Saflor- oder Cochenilleabkochungen lebhaft roth.

Die färbende Kraft der Orseille oder der Orseilleextracte wird am besten durch directe Färbeversuche ermittelt; denn es läßt sich ihr Farbstoffgehalt nicht nach der verbrauchten Menge gewisser entfärbend wirkender Stoffe ermitteln, da diese in der Regel nicht nur auf den Farbstoff, sondern auch auf die bei der Darstellung der Orseille verwandten und in derselben verbliebenen Stoffe einwirkt. Auch eine Verfälschung der Orseille mit anderen Farbstoffen würde allenfalls durch die erstere Prüfung, nicht durch letztere erkannt werden. Doch kann man zur Nachweisung einer nicht seltenen Verfälschung mit Blauholz-, Limaholz- und Sapanholzextract auch folgendermaßen verfahren: Man vermischt die zu prüfende Orseillelösung mit wenig Essigsäure und Zinnchlorürlösung, erhitzt die Mischung zum Sieden: war die Orseillelösung rein, so wird die Mischung sogleich fast ganz entfärbt; war sie mit Blauholzextract verfälscht, so bleibt sie nach längerem Sieden blau oder grau; war sie mit Limaholz- oder Sapanholzextract vermischt, so bleibt sie unter gleichen Umständen roth.

2) Persio, rother Indigo. Ist eingetrocknete und gepulverte, hauptsächlich aus Lecanoraflechten in Schweden, Norwegen, Deutschland, England, Canada bereitete Orseille. Er wurde zuerst in Glasgow von Cuthbert Gordon dargestellt, nach seiner Mutter, Cudbear, benannt, später auch in Liverpool, in Deutschland u. a. O. bereitet. Die größte Menge wird von Leith und Glasgow exportirt. Er bildet eine schwach purpurrothe, pulvrige Masse, von urinartigem Geruch,

*) Dabei darf nach Gaultier de Claubry die Einwirkung des Kalks auf die Flechten nicht länger als $^1/_4$ Stunde währen, weil sonst die in dieser Zeit bereits vollständig ausgezogene farbstoffgebende Substanz nicht mehr vollständig durch Salzsäure gefällt wird.

alkalischem und salzigem Geschmack, färbt den Speichel roth und wird in der Färberei zu gleichen Zwecken wie Orseille verwendet.

3) Lackmus. Wird von Roccella-, Lecanora- und Variolaria-Flechten bereitet, die man zu diesem Zweck an den Küsten des Mittelmeeres, in Schweden, Norwegen und den canarischen Inseln sammelt und nach Holland transportirt. Doch ist seine Bereitung anders, als wie die der Orseille. Man setzt den gemahlenen Flechten außer Ammoniak auch Potasche zu, läßt die Mischung gähren, bis sie violett ist, mischt sie dann wieder mit Kalk, Potasche und Harn und läßt das Ganze 2 bis 3 Wochen faulen, bis es eine blaue Farbe angenommen hat. Man mischt dann Kreide und Gips hinzu, gießt die breiige Mischung durch Haarsiebe und formt daraus kleine Tafeln, die mit Nummern bezeichnet in den Handel gebracht werden. Nr. 1 enthält am meisten Kreide und Gips, Nr. 7 am wenigsten.

Ueber den Farbstoff des Lackmus und seine Bildung ist wenig bekannt. Wenn Ammoniak und Luft allein auf die Flechten einwirken, so bildet sich violette Orseille; ihr Hauptfarbstoff ist das Orcein, das mit Alkalien keine blaue Verbindung bildet. Wirkt aber außer diesen Agentien auf die Flechten gleichzeitig Potasche ein, so ist das Product der Gährung nicht mehr violett oder roth, sondern blau. Es haben dann die Flechten eine andere Umsetzung erlitten, die blaue Farbe ist bedingt durch das Vorhandensein der Verbindung eines neu gebildeten Farbstoffs mit Kali; und wenn auf diese Verbindung eine Säure einwirkt, so zersetzt sie dieselbe und macht den rothen Farbstoff, das Azolitmin, frei. Das Azolitmin enthält noch 2 At. Sauerstoff mehr als das Orcein; seine Bildung aus Orcin erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{8O}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{C_{14}H_7NO_8}_{\text{Azolitmin.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Darnach scheint bei der Lackmusfabrikation das Alkali die Sauerstoffabsorption des Orcins unter dem Einfluß der Luft und des Ammoniaks dergestalt zu befördern, daß daraus ein sauerstoffreicherer Farbstoff als Orcein, das Azolitmin, entsteht.

Lackmus besitzt eine schöne veilchenblaue Farbe, ist sehr trocken, leicht; es muß möglichst wenig Rückstand beim Lösen in Wasser hinterlassen. Nach der Menge des Rückstandes und der Farbe läßt sich die Güte des Lackmus beurtheilen.

In der Färberei wird Lackmus jetzt nur noch selten verwendet, mehr zum Blauen der Wäsche, zum Färben von Wein, Essig, ganz besonders zur Darstellung von Lackmuspapier. Blaues Lackmuspapier, durch Eintauchen von Fließpapier in eine wäßrige Lackmuslösung bereitet, wird durch Säuren geröthet; rothes Lackmuspapier, durch Eintauchen von Fließpapier in eine mit Weinsäure eben geröthete wäßrige Lackmuslösung bereitet, wird durch Alkalien und kohlensaure Alkalien gebläuet.

Indigo, Indig. Ist ein blauer Farbstoff, der aus den Blättern verschiedener Indigoarten (Indigoferae) durch Gährung unter dem Einflusse der Luft gebildet wird. Das Vaterland dieser Indigopflanzen, welche zu den Papilionaceen gehören, ist hauptsächlich Ostindien, Hindostan und China; aber sie sind durch Verpflanzung jetzt fast ebenso heimisch in Afrika, Südamerika und Westindien und werden überhaupt an vielen Orten gebauet, wo Klima und Boden ihr Fortkommen gestatten. Die wichtigsten Indigopflanzen für die Indigogewinnung sind: Indigofera tinctoria *L.*, I. disperma, I. Anil *L.*, I. argentea *L.*; außer diesen am meisten cultivirten Arten werden noch einige andere in den verschiedenen Ländern zur Indigogewinnung angebauet: Indigofera pseudotinctoria, I. hirsuta, I. sericea, I. cystisoides, I. angustifolia, I. trifoliata, I. glabra, I. glauca u. a.

Die Pflanzen werden 3 bis 5 Fuß hoch, treiben einen einfachen, walzenförmigen, holzigen, oben meistens verästelten Stengel; ihre Blätter sind fiederförmig, bestehen aus 5 bis 8 Paaren eirunden, ganzrandigen, hellbläulichgrünen, meistens mit Haaren besetzten Blättchen; ihre Blüthen sind rothgelbe oder rothe Schmetterlingsblumen; sie stehen meistens in kleinen Trauben, die aus den Blattwinkeln kommen, und hinterlassen sichelförmig gebogene oder auch stielrunde, gerade Schoten, in denen schwarze, runde Samen enthalten sind.

Nachdem der Samen der Indigopflanze in Ostindien im März oder April in einen leichten Erdboden gesäet ist, kann der erste Schnitt der Pflanze schon im Juli, in einigen Gegenden sogar schon im Juni beginnen. Die Blüthen brechen dann eben auf; die Blätter zerbrechen beim Zusammenbiegen; es ist erfahrungsmäßig der geeignetste Zeitpunkt zur Ernte eingetreten, da dann die Pflanze die größte Menge Farbstoff liefert. Die erste Ernte ist die beste. Sind nach ungefähr zwei Monaten die Pflanzen, welche am Boden stumpf abgeschnitten waren, wieder 2 bis 3 Fuß hoch gewachsen, so schneidet man sie dann zum zweiten Male und gewöhnlich kann man noch einen dritten und in vorzüglich guten Jahren einen vierten Schnitt vornehmen.

Die Indigopflanzen enthalten nicht schon den blauen Farbstoff, sondern dieser bildet sich erst aus einem darin auftretenden, mit Sicherheit nicht bekannten Stoff. Er kann aus frischen und trocknen Pflanzen gewonnen werden.

In den Indigofactoreien Bengalens stehen zwei steinerne Cisternen terrassenförmig über einander, von denen die obere, die Gährungskufe, etwa 20 bis 25 Fuß lang und breit und 3 bis 4 Fuß tief, die untere, die Schlagekufe, noch etwa 10 Fuß länger bei sonst gleichen Dimensionen ist. Die Gährungskufe wird bis etwa 6 Zoll vom Rande mit frischen Pflanzen angefüllt, diese mit Bambusstäben und Steinen bedeckt, damit sie beim Gähren nicht herausgetrieben werden. Darauf wird die Gährungskufe mit Wasser angefüllt. Schon nach kurzer Zeit tritt eine Gährung ein, was an der trüben grünen Farbe des Wassers, an einem eigenthümlichen ammoniakalischen Geruch und an einem leichten bunten Schaum an der Oberfläche des Wassers zu erkennen ist. Anfangs ist die Gährung langsam, nach 10 bis 12 Stunden schreitet sie aber rascher vorwärts, und je nach der herrschenden Temperatur, dem Winde, der Beschaffenheit des Wassers und der Reife der Pflanzen hat die Schaumdecke nach 15 bis 20

Stunden ihre größte Höhe erreicht; die Flüssigkeit wird durch einen Hahn in die untere Schlagekufe abgelassen. Diese Unterbrechung der Gährung muß mit größter Vorsicht geschehen, denn bei zu langer Gährung wird ein schlechter Indigo, bei zu kurzer Gährung eine geringere Menge Indigo erhalten.

Sobald die glänzend gelbe Flüssigkeit in die Schlagekufe abgelassen ist, wird sie von mehreren Arbeitern durch Rühren mit Schaufeln und Schaufelrädern 1½ Stunden lang in steter Bewegung erhalten. Dabei wird die Flüssigkeit allmälig grün, und der Indigo scheidet sich in Flocken ab. Erst dann kann man beurtheilen, ob die Gährung richtig geleitet war, und darnach die weitere Bearbeitung reguliren. Bei richtig geleiteter Gährung wird der beim Schlagen gebildete Schaum sich rasch wieder in der Flüssigkeit vertheilen lassen; bei zu kurzer Gährung kann dieser Schaum auf der Oberfläche nur durch Hinzusetzung von etwas Oel beseitigt werden; bei zu langer Gährung scheidet sich eine fettig aussehende Decke auf der Flüssigkeit ab, die durch Zusatz von Oel nicht entfernt werden kann; man mäßigt in diesem Falle das Schlagen bedeutend. Wenn sich dagegen der Indigo in zu großen runden Körnern abscheidet, so fährt man fort zu schlagen, um sie zu vertheilen. Man überläßt die Flüssigkeit der Ruhe, sobald die Flocken sich zu runden Körnchen zusammenballen und diese sich in der nunmehr gelblichbraun gewordenen Flüssigkeit abzuscheiden beginnen.

Inzwischen ist bereits die Gährungskufe entleert, gereinigt und mit frischen Pflanzen für eine neue Gährung gefüllt. Die gegohrenen Pflanzen aber, welche bedeutend am Volum und etwa 14 Proc. am Gewicht verloren haben, werden in der Sonne getrocknet und dann als Brennmaterial benutzt.

Von dem auf dem Boden der Schlagekufe abgesetzten Indigoschlamm wird die blaue Flüssigkeit abgelassen, der Schlamm aber in eine Ecke der Schlagekufe gekehrt und, wenn er hier möglichst von der Flüssigkeit befreit ist, in eine andere Cisterne gebracht. Ist in dieser eine größere Menge desselben zusammen, so pumpt man ihn in einen Kessel; damit aber nicht fremdartige Theile ebenfalls in denselben kommen können, so ist das untere Ende des Pumpenrohrs mit Sackleinen verschlossen, durch welches der Schlamm hindurch gepreßt wird, ehe er in den Kessel gelangt. Hierin wird er zum Sieden erhitzt, oder, um nach der Ansicht einiger Fabrikanten ein dunkleres Product zu erhalten, nur eine Zeitlang bei erhöhter Temperatur erhalten; er wird von einem beigemengten gelben Stoff dadurch befreit und gewinnt an Farbe und Volum. Nunmehr wird der gekochte Indigoschlamm in einen 20 Fuß langen, 10 Fuß breiten und 3 Fuß tiefen, mit doppeltem durchlöcherten Boden versehenen und mit Baumwollenstoff ausgefütterten Kasten gebracht, und ist er hier nach dem Ablaufen der Flüssigkeit hinreichend consistent geworden, so wird er ausgepreßt, der Preßrückstand in 3 Quadratzoll große Stücke mit Messingdraht geschnitten oder in Klumpen geformt, und diese in nicht zu großer Sonnenhitze an freier Luft unter öfterem Umwenden getrocknet. Der sich während des Trocknens auf dem so gewonnenen Indigo bildende weiße Beschlag muß abgebürstet werden. An einigen Orten, namentlich an der Küste von Coromandel, bringt man die trocknen Stücke in Fässer, um sie nachschwitzen zu lassen, und entfernt dann den weißen Anflug durch nochmaliges Abbürsten.

Die andere Methode der Indigogewinnung unterscheidet sich von der eben beschriebenen nur in den ersten Operationen. Anstatt die frischen Pflanzen zu verwenden, werden sie an der Sonne getrocknet, dann durch Dreschen ihrer Blätter beraubt und diese so lange verwahrt, bis ihre grüne Farbe in Blaugrün übergegangen ist; dann weicht man sie mit etwa 6 Vol. Wasser 2 Stunden lang unter Umrühren ein, läßt die grüne Flüssigkeit in die Schlagekufe und behandelt sie hier wie diejenige, welche aus frischen Pflanzen durch Gährung gewonnen war. Man hat bei diesem Verfahren den Vortheil, zu jeder Zeit unabhängig von der Witterung Indigo bereiten zu können.

Noch immer ist keine genügende Erklärung über die Processe zu geben, welche beim Gähren der Indigopflanzen und beim Schlagen der gegohrenen Flüssigkeit stattfinden. Nur daß Indigo nicht als solcher im farblosen Saft der Pflanzen enthalten ist und daß seine Bildung bei den mit den Pflanzen vorzunehmenden Operationen erst erfolgt, darf man als gewiß annehmen. Aber wie diese Bildung erfolgt, darüber sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, je nach den Resultaten, welche darauf bezügliche Untersuchungen ergeben haben. So beobachtete Berthollet beim Gähren der Indigopflanzen die Entstehung eines brennbaren Gases; er war der Ansicht, daß dabei der Indigo sich nur durch Umlagerung der Elemente eines Stoffes bilde, das brennbare Gas ein Zersetzungsproduct eines gelben Farbstoffs sei und bei dieser Umlagerung und Zersetzung die atmosphärische Luft nicht mitwirke. Ure dagegen sah beim Gähren kein brennbares Gas, aber Stickstoff, Kohlensäure und wenig Sauerstoff auftreten; er schloß, daß dabei ein Bestandtheil der Pflanzen sich unter Abgabe von Kohlenstoff in Indigo verwandele, gleichzeitig der Sauerstoff der Luft mit dem Kohlenstoff sich zu Kohlensäure verbinde und in Folge dessen Stickstoff zurückbleibe. Kane fand später die Gährungsgase aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasserstoff bestehend und sah sie als die Zersetzungsproducte vegetabilischer Substanzen an, mit deren Zerstörung der Indigo von einer farblosen Modification in den blauen Farbstoff übergehe. Auch Thomson und Napier schließen sich dieser Ansicht an; sie nehmen an, daß der Indigo in den Pflanzen als weißer oder reducirter Indigo in Verbindung mit einer anderen Substanz vorkomme, daß beim Gähren letztere unter Kohlensäureentwicklung zerstört, ersterer unter Sauerstoffaufnahme in blauen Indigo verwandelt werde.

Man kennt allerdings eine Verbindung, das Indigweiß (S. 695), welches aus blauem Indigo bei Gegenwart von Alkalien durch reducirend wirkende Substanzen, auch durch gährende und faulende Stoffe gebildet und durch den Sauerstoff der Luft leicht wieder in Indigo verwandelt wird. Aber es ist dennoch zweifelhaft, daß Indigweiß in den Pflanzen vorkommt oder bei ihrer Gährung entsteht. Das Indigweiß ist ebenso wie der blaue Indigo in Wasser und schwachen

Säuren unlöslich, nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich; es kann daher nicht als solches in dem Pflanzensaft oder in der von den gegohrenen Pflanzen abgegossenen Flüssigkeit gelöst sein, denn diese reagiren erfahrungsmäßig stets sauer. Wenn der Sauerstoff, der allerdings von der gegohrenen Flüssigkeit beim Schlagen unter Luftzutritt aufgenommen wird, wirklich gelöstes Indigweiß zu blauem Indigo oxydirt, so muß die Flüssigkeit noch eine nicht bekannte Substanz enthalten, welche das Indigweiß in Lösung hält. Diese muß beim Gähren zersetzt werden, damit das nun erst frei werdende Indigweiß sich unter Sauerstoffaufnahme in blauen Indigo verwandeln kann.

Mehr noch als alle bisherigen Ansichten über Indigobildung hat diejenige Berechtigung, welche Schunck 1855 ausgesprochen hat. Nach seinen Untersuchungen entsteht Indigo neben einem zuckerähnlichen Körper (Indiglucin) aus einem Glucosid, welches er aus Waid (S. 703) darstellte und Indican (S. 704) nannte. Das Indigblau, welches hauptsächlich beim Einwirken von Säuren auf Indican neben jener zuckerartigen Substanz entsteht, ist mit demjenigen identisch, welches den Hauptbestandtheil des Indigos ausmacht; und da meistens die zersetzende Wirkung der Säuren auf Glucoside auch durch den Gährungsproceß ausgeübt werden kann, so ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Bildung des Indigos auf der Spaltung eines Körpers beim Gähren der Pflanzen beruhe, daß ein in denselben enthaltenes Indican sich in eine gelöst bleibende zuckerartige Substanz und den sich ausscheidenden Indigo zersetze. Da früheren Ansichten entgegen diese Zersetzung nach Schunck ohne Mitwirkung von Sauerstoff oder von Basen stattfindet, so bleibt es freilich noch unerklärt, wozu der Sauerstoff verbraucht wird, der die gegohrene Flüssigkeit beim Schlagen aufnimmt; vielleicht dient er zur Zersetzung anderer Bestandtheile der Indigopflanzen.

Der Indigo erscheint gewöhnlich in cubischen Stücken oder in Klumpen; er ist leicht zerreiblich, mehr oder weniger leicht zerbrechlich, trocken, matt, dunkelblau bis violettpurpurfarbig, geruch- und geschmacklos; er zeigt beim Reiben mit einem harten glatten Körper einen eigenen kupferartigen Glanz, ist zuweilen specifisch leichter, zuweilen specifisch schwerer als Wasser. Wasser, Weingeist, verdünnte Säuren und Alkalien lösen nicht den eigentlichen Farbstoff des Indigos, sondern Beimengungen desselben auf. Die leichtesten, blauen, auf dem Strich schön kupferfarbig werdenden Stücke werden für die vorzüglichsten gehalten.

Man bezeichnet im Handel die Indigosorten sowohl nach ihrer Farbe, als auch nach den Ländern, in denen sie gewonnen werden. So unterscheidet man in verschiedenen Graden der Güte Blauen, Violetten, Rothen und Kupferfarbigen Indigo, und nach den Productionsländern die folgenden Sorten:

1) Ostindischer Indigo.

a) Bengalischer Indigo, kommt aus verschiedenen Provinzen Bengalens über Kalkutta in den europäischen Handel, erscheint in 6 bis 8 Loth schweren Quadratstücken, in allen Qualitäten und Farben, von denen die Seidenfärber besonders die blauen, die Wollfärber die violetten schätzen.

b) Madras-Indigo, kommt aus der Präsidentschaft Madras, hat einen körnigen, rauhen Bruch, geringen Kupferglanz, bildet nicht ganz cubische, etwas plattgedrückte und bestäubte Stücken, die leichter, zerreiblicher und weniger locker als bengalischer Indigo sind.

c) Coromandel-Indigo, kommt von der gleichnamigen Küste, ist den bengalischen Mittelsorten gleich, zeigt glatten Bruch und ist in seinen geringeren schieferblauen, auf dem Strich fahl erscheinenden Sorten häufig mit Erde oder Sand verunreinigt.

d) Java-Indigo, kommt von der gleichnamigen Insel in runden blauen Tafeln oder birnförmigen Stücken über Batavia in den Handel.

e) Manilla-Indigo, von Manilla, steht dem Bengalischen Indigo nicht nach, kommt in nicht ganz cubischen, 4 bis 6 Loth schweren, festen, lebhaft blauen Stücken vor, die aber nicht den vollen Kupferstrich zeigen; geringere Sorten sind auch schwerer, hart und im Bruche von matter blauer Farbe, öfter ist er mit Alaunerde und kohlensaurem Kalk verunreinigt und wird nach Peter davon durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure befreiet.

2) Afrikanischer Indigo.

a) Aegyptischer Indigo, ist eine in neuerer Zeit viel im Handel vorkommende gute Sorte, besteht in großen würfelförmigen, sehr leichten, trocknen, dunkelblauen Stücken, mit lebhaft glänzendem Strich und glattem Bruch.

b) Senegal-Indigo, kommt nur wenig im Handel vor, ist dem Manilla- oder Madras-Indigo gleichwerthig, nur häufig mit Sand vermischt.

Außerdem kommt noch Indigo von Bourbon und Isle de France zuweilen im Handel vor.

3) Amerikanischer Indigo.

a) Carolina-Indigo, bildet viereckige Stücken, die in gut violett und gefeuert, fein gefeuert, ordinair gefeuert und violett sortirt werden.

b) Neworleans- und Louisiana-Indigo, bildet längliche, etwas violette Stücke.

c) Mississipi-Indigo, dem Carolina ähnlich.

d) Mexicanischer Indigo, kommt selten im Handel vor; der in der Gegend von Tehuantepec, Huajuapam und Jamiltepec gebauete Indigo steht an Werth dem sehr beliebten

e) Guatemala-Indigo nicht nach. Dieser bildet unregelmäßige und zerbröckelte, leichte, dunkelblaue Stücke, geringere Sorten desselben sind auch schwerer, schieferartig dunkelblau.

f) Caracas-Indigo, kommt aus Venezuela meistens über Laguayra, ist dem Guatemala gleichwerthig, glänzend blau, wird sortirt und melirt verkauft.

g) Brasil-Indigo, ist eine schlechtere Sorte, schieferähnlich dunkelblau, hat keinen feurigen Glanz, ist hart und rauh und wird meistens als Gemenge guter und schlechter Stücke verkauft.

h) Domingo-Indigo, wird gewöhnlich nach Frankreich exportirt und im Handel unterschieden in feinblau, melirt und gefeuert; die besseren Sorten schwimmen alle auf Wasser (Indigo flottant) und sind den Mittel-Bengalsorten gleichwerthig.

i) Jamaica und Cuba-Indigo, sind geringe Sorten, selten im Handel zu finden.

Die wichtigsten Indigosorten des Handels sind die von Bengalen, Madras, Manilla, Guatemala und Caracas.

Bestandtheile des Indigos. Als Berzelius zuerst 1827 den Indigo auf seine Bestandtheile untersuchte, fand er darin vier Substanzen: Indigleim, Indigbraun, Indigroth und Indigblau. Wenn aber, wie es wahrscheinlich ist, der Indigo sich nach Schunck aus Indican bildet und dessen Zersetzungsproducte dieselben bei der Gährung wie beim Einwirken von Säuren sind, so hat der Indigo eine complicirtere Zusammensetzung (s. Indican S. 704); er besteht dann aus etwa sechs verschiedenen Substanzen, von denen alle in Wasser, und die Hälfte auch in Natronlauge unlöslich wären.

Der Indigleim wird aus dem Indigo durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen; wird der Auszug mit Potasche neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand mit Weingeist erschöpft und die weingeistige Lösung wieder verdunstet, so bleibt der Indigleim als gelbe bis gelbbraune, durchscheinende und glänzende Masse zurück, die nicht klebrig ist, wie Fleischextract schmeckt, sich in Wasser und Weingeist löst, mit Säuren und Alkalien Verbindungen eingeht. Er ist stickstoffhaltig; seine wäßrige Lösung wird durch Gerbsäure und viele Metallsalze gefällt.

Indigbraun. Wenn man mit Säuren behandelten, also von Indigleim befreiten Indigo mit concentrirter Kalilauge erwärmt und den filtrirten schwarzbraunen Auszug mit Schwefelsäure neutralisirt, so scheidet sich Indigbraun mit wenigem Indigblau aus. Löst man dieses Gemenge in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, verdunstet die Lösung zur Trockne, zieht den Rückstand mit wenigem Wasser aus, filtrirt die Lösung vom ungelöst gebliebenen Indigblau ab und fällt das Filtrat mit Schwefelsäure, so erhält man Indigbraun als braunes amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich, in Weingeist sehr schwer, in Kalilauge leicht mit dunkelbrauner Farbe löslich ist. Ist wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Stoffe, von Schunck's Indifuscin, Indihumin und Indiretin.

Indigroth. Wird mit Säuren und Alkalien ausgezogener Indigo mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. so lange ausgekocht, bis der Auszug nicht mehr roth ist, sondern blau zu werden beginnt, wird dann der Weingeist von dem Auszuge zum größten Theil abdestillirt, so scheidet sich ein Theil des Indigroths ab, ein anderer bleibt im Rückstande mit Alkalien verbunden gelöst und wird aus dieser Lösung nach Zusatz von Wasser durch Essigsäure gefällt. Nachdem das so gewonnene Indigroth nochmals in Weingeist gelöst und aus der Lösung beim Verdunsten derselben wieder ausgeschieden ist, bildet es ein rothbraunes, amorphes Pulver, das in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in Weingeist und Aether mit dunkelrother, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe löslich ist. Es giebt beim Erhitzen im luftleeren Raum unter theilweiser Verkohlung ein Sublimat von weißen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, die durch Salpetersäure roth gefärbt und in Indigroth verwandelt werden. Ist wahrscheinlich identisch mit Schunck's Indirubin, das dem Indigblau isomer sein soll.

Indigblau. Es ist in dem mit Säuren, Alkalien und Weingeist ausgezogenen Indigo mit etwas Kieselsäure gemengt und kann durch Sublimation dieses Rückstandes oder auch des Indigos selbst gewonnen werden. Man erhitzt gelinde einige Gramme Indigopulver zwischen zwei Uhrgläsern oder zwischen den Deckeln zweier Platintiegel, deren Mitten höchstens $^3/_8$ Zoll von einander stehen, und nimmt von Zeit zu Zeit das im oberen Deckel sich krystallinisch verdichtende Indigblau weg.

Eine andere Darstellung an Indigblau auf nassem Wege beruht auf seiner Eigenschaft, bei Gegenwart von Alkalien durch reducirend wirkende Substanzen in Indigweiß verwandelt zu werden, welches beim Einwirken von Sauerstoff sich leicht wieder in Indigblau verwandelt. Man übergießt nach Fritsche 120 Grm. Indigopulver und 120 Grm. Traubenzucker in einer 6 Liter haltenden Flasche mit heißem 75-procentigem Weingeist und 180 Grm. concentrirter Natronlauge, so daß die Flasche ganz gefüllt ist. Während hierbei der Traubenzucker oxydirt wird, nimmt das Indigblau des Indigos Wasserstoff auf und das so aus ihm gebildete Indigweiß löst sich in der Natronlösung mit gelber Farbe auf. Wird dann die beim ruhigen Stehen geklärte Indigweißlösung an der Luft stehen gelassen, so nimmt sie rasch Sauerstoff auf und scheidet allmälig das wieder erzeugte Indigblau in Krystallen ab. Durch Waschen mit Weingeist und Wasser wird es völlig rein erhalten. — In ähnlicher Weise wird nach Berzelius Indigblau im amorphen Zustande aus Indigweiß gewonnen. Man bringt Indigopulver oder den bereits mit Säuren, Alkalien und Weingeist erschöpften Indigo mit dem doppelten Gewicht gebranntem (vorher gelöschtem) Kalk und dem 150-fachen Gewicht heißem Wasser in eine Flasche und setzt dazu $^2/_3$ vom Gewicht des Kalks Eisenvitriol; man schüttelt das Ganze tüchtig um und läßt es einige Stunden stehen. Der Eisenvitriol nimmt Sauerstoff, das Indigblau Wasserstoff auf und das gebildete Indigweiß löst sich in dem Kalkwasser mit gelber Farbe. Wird diese Lösung klar vom Bodensatz abgegossen und mit Salzsäure neutralisirt, so scheidet sich in der entstehenden Chlorcalciumlösung Indigweiß aus und dieses verwandelt sich beim heftigen Schütteln der Mischung durch den Sauerstoff der Luft in Indigblau. Es wird mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Das sublimirte Indigblau bildet purpurfarbige sechsseitige Prismen oder blättrige Krystalle, die bei durchfallendem Lichte tief dunkelblau erscheinen; das auf nassem Wege erhaltene ist ein dunkelblaues, purpurroth schillerndes, krystallinisches Pulver, das beim Drücken fast metallisch kupferglänzend wird. Es ist geruch- und geschmacklos, verflüchtigt sich beim Erhitzen bei 290° in purpurrothen Dämpfen und sublimirt unzersetzt. Ist in Wasser, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich; Weingeist, Oliven- und Terpentinöl nehmen in der Siedhitze etwas davon auf, scheiden es aber beim Erkalten wieder aus. Seine

Zusammensetzung entspricht nach Crum, Laurent, Erdmann, Dumas und Schunck der Formel $C_{16}H_5NO_2$. Es ist nach Berzelius die niedrigste Sauerstoffverbindung des Radicals Indén $= C_{16}H_5N$, also Indénoxydul, nach Brande die höchste Sauerstoffverbindung des Radicals Anyl $= C_{16}H_5N$, also Anylsuperoxyd.

Bei der Einwirkung oxydirend wirkender Substanzen, wie verdünnter Salpetersäure, Chromsäure, übermangansauren Kalis und Bleisuperoxyds wird die Farbe des Indigoblaus zerstört und es bildet sich unter Sauerstoffaufnahme als erstes Product Isatin. Wirkt aber heiße concentrirte Salpetersäure darauf ein, so bildet sich unter Kohlensäureentwicklung Nitrosalicylsäure (Indigsäure, Anilotinsäure, Anilsäure), und bei fortgesetztem Kochen Pikrinsäure (S. 713):

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + O_2 = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + O_{12} = 2(CO_2) + \underbrace{C_{14}H_5(NO_4)O_6}_{\text{Nitrosalicylsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + O_{22} = 4(CO_2) + \underbrace{C_{12}H_3(NO_4)_3O_4}_{\text{Pikrinsäure.}}$$

Auch durch Ozon wird feuchtes Indigblau leicht in Isatin umgewandelt.

Wirken Chlor oder Brom auf in Wasser vertheiltes Indigblau ein, so bilden sich hauptsächlich Substitutionsproducte des zuerst entstandenen Anilins, Phenylalkohols und Isatins, d. h. diese Körper, in denen 1 At. oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom ersetzt sind. Jod wirkt nicht auf in Wasser vertheiltes Indigblau ein, aber eine Mischung beider Körper zersetzt sich beim Erhitzen.

Beim Kochen des Indigblaus mit concentrirter Kalilauge liefert es unter Wasseraufnahme das Kaliumsalz der Isatinsäure und Indigweiß. Wird es aber mit Kalihydrat geschmolzen, so bildet es unter Wasseraufnahme und Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff eine Säure, welche Anthranilsäure genannt ist und schließlich unter Wasseraufnahme in Salicylsäure und Ammoniak oder Anilin und Kohlensäure zersetzt wird:

$$\underbrace{3(C_{16}H_5NO_2)}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{KOHO}_{\text{Kalihydrat.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{16}H_6KNO_6}_{\text{Isatins. Kali.}} + \underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_4}_{\text{Indigweiß.}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{2(CO_2)}_{\text{Kohlensäure.}} + H_2 + \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure.}}$$

Alle reducirend wirkenden Substanzen, als z. B. schweflige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, fein zertheiltes Eisen, Zink, Zinn, Blei, Eisenvitriol, Zinnoxydul, Traubenzucker, gährende und faulende Stoffe bilden bei Gegenwart von Alkalien aus dem Indigblau unter Aufnahme von Wasserstoff Indigweiß:

$$\underbrace{2(C_{16}H_5NO_2)}_{\text{Indigblau.}} + H_2 = \underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_4}_{\text{Indigweiß.}}$$

Das Indigweiß wurde zuerst 1812 von Chevreul dargestellt. Die Lösung, aus welcher (S. 694) das Indigweiß durch Salzsäure gefällt worden ist, wird vom Bodensatz abgegossen, dieser unter einer mit Kohlensäure gefüllten Glocke mit luftfreiem Wasser abgewaschen, im luftleeren Raum getrocknet und dann in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäß aufbewahrt. Es ist meistens ein schmutzig weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser und verdünnter Säure unlöslich, in Weingeist und Aether, auch in wäßrigen Lösungen der Alkalien löslich ist. Zusammensetzung $= C_{32}H_{12}N_2O_4$. Trocknes Indigweiß wird an der Luft langsam, im feuchten Zustande und in seinen Lösungen rasch in Indigblau verwandelt:

$$\underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_4}_{\text{Indigweiß.}} + \underbrace{O_2}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{2(C_{16}H_5NO_2)}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Beim Erhitzen an der Luft wird es plötzlich purpurn, beim Erhitzen im luftleeren Raum liefert es etwas Sublimat von Indigblau. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist purpurfarbig, wird beim Erhitzen blau; seine Lösungen geben mit vielen Metallsalzlösungen Niederschläge, die anfangs hell aussehen, allmälig aber blau werden.

Die Zusammensetzung des Indigweiß wurde früher durch die Formel $C_{16}H_6NO_2$ ausgedrückt. Demgemäß hielt Berzelius das Indigweiß für die niedrigste Sauerstoffverbindung des Radicals Isatén $= C_{16}H_6N$, also für Isaténoxydul, Brande aber für das Oxydulhydrat des Radicals Anyl $= C_{16}H_5N$, also für Anyloxydulhydrat (s. Indigblau S. 695). Löwenthal hält es nicht für Indigblau $+$ H, sondern für Indigblau $-$ O.

Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Indigblau entstehen je nach der Dauer ihrer Einwirkung und der dabei herrschenden Temperatur hauptsächlich zwei Säuren, Phönicinschwefelsäure und Indigblauschwefelsäure; beim Einwirken rauchender Schwefelsäure soll außerdem noch eine Indigblauschwefelsäure entstehen, deren Zusammensetzung nicht sicher bekannt ist, die ersten beiden Säuren bilden sich nach den Gleichungen:

$$\underbrace{2(C_{16}H_5NO_2)}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{2(SHO_4)}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{C_{32}H_{10}N_2O_4 . 2SO_3 . HO}_{\text{Phönicinschwefelsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{2(SHO_4)}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{C_{16}H_4NO . 2SO_3 . HO}_{\text{Indigblauschwefelsäure.}}$$

Die Phönicinschwefelsäure (Indigpurpur, Purpurschwefelsäure) wird als blauer Niederschlag aus einer Lösung von 1 Th. Indigblau in 8 Th. Schwefelsäure durch Wasser ausgeschieden, bildet nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und dem Trocknen bei 180° ein blaues, schwer in Wasser und Weingeist, aber nicht in verdünnten Säuren lösliches Pulver. Sie ist einbasisch. Ihre rothen Salze geben blaue Lösungen, die durch reducirende Substanzen entfärbt, an der Luft wieder blau werden.

Die Indigblauschwefelsäure (Cörulinschwefelsäure) bildet sich beim dreitägigen Erwärmen des Indigblaus mit 15 Th. Schwefelsäure auf 50 bis 60°. Wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz noch etwa darin gelöste Phönicinschwefelsäure gefällt und das Filtrat mit einem Stück Wollenzeug in gelinder Wärme stehen gelassen, so setzen sich Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure auf dem Zeuge ab. Dieses wird mit Wasser gewaschen und mit einer wäßrigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, wobei eine dunkelblaue Lösung der Ammoniaksalze beider Säuren erhalten wird. Beim Verdunsten derselben bleibt ein Rückstand, dem 90-procentiger Weingeist das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak entzieht, und wird nun das ungelöst gebliebene indigblauschwefelsaure Ammoniak in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt, der in Wasser vertheilte blaue Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom gebildeten Schwefelblei abfiltrirte farblose Flüssigkeit bei 50° eingedampft, so wird sie allmälig blau und läßt die Indigblauschwefelsäure als eine blaue, amorphe Masse zurück, die an der Luft feucht wird, leicht in Wasser und Weingeist löslich ist, zusammenziehend schmeckt und angenehm riecht. Sie ist einbasisch. Sie wird nach G. und A. Schlieper durch oxydirend wirkende Substanzen in Isatinschwefelsäure verwandelt. Ihre Lösungen werden durch reducirend wirkende Substanzen entfärbt, dann aber an der Luft wieder blau; Zeuge nehmen daraus die Säure auf und geben sie nicht wieder an Wasser, wohl aber an Alkalien ab. Ihre amorphen dunkelbraunen Salze geben blaue Lösungen, die durch reducirende Stoffe wie die Säure entfärbt werden.

Die Indigblauunterschwefelsäure wird durch Fällung der weingeistigen Lösung ihres Ammoniaksalzes mit Bleiessig, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung der filtrirten Lösung im luftverdünnten Raum erhalten.

Indigopräparate für Färbereien. Die angeführten Zersetzungen des Indigblaus erleidet natürlich der Indigo selbst unter gleichen Umständen, da sein Hauptbestandtheil Indigblau ist. Wie dieses, so wird auch Indigo durch die erwähnten Reagentien in Isatin, Pikrinsäure, Indigweiß, Anthranilsäure, Anilin, Salicylsäure, Phönicinschwefelsäure, Indigblauschwefelsäure umgewandelt. Kennt man zur Darstellung dieser Stoffe nicht einfachere und billigere Methoden, wie z. B. zur Darstellung von Pikrinsäure, Anilin u. a., so wird doch gewöhnlich anstatt des Indigblaus Indigo verwendet, obgleich die Reinigung der entstehenden Zersetzungsproducte wegen gleichzeitig entstehender und beigemengt bleibender Zersetzungsproducte anderer Indigobestandtheile schwierig ist. Nur für gewisse Präparate ist es dennoch vorzuziehen, Indigblau statt Indigo zu verwenden. Größere Quantitäten Indigblau lassen sich nach E. Kopp mit überhitztem Wasserdampf aus Indigo, wie Alizarin aus Garancin, in dem Fig. 574, S. 613 beschriebenen Apparate gewinnen, nur muß die Temperatur des Wasserdampfs noch höher sein, als sie zur Alizaringewinnung nöthig ist. Meistens wird jedoch das nöthige Indigblau aus Indigweiß dargestellt.

Indigweiß in alkalischer Lösung wird hauptsächlich aus Indigo in der Färberei zum sogenannten Küpefärben verbraucht. Es werden zu deren Darstellung die verschiedensten reducirenden Stoffe und Alkalien verwendet. In der Vitriolküpe wird der mit heißem Wasser übergossene gepulverte Indigo mit Eisenvitriol und Kalk zusammengebracht, in der Opermentküpe mit Operment (Schwefelarsen) und Kalilauge, wobei sich bildendes arsenigsaures Kali und Kaliumsulfarsenit reducirend wirken und in arsensaures Kali und vielleicht unterschwefligsaures Kali übergehen, in der Zinnoxydulkaliküpe mit einer Auflösung von Zinnoxydul in Kalilauge. Auch wird zur Darstellung solcher Küpen Indigopulver mit gleichviel Milchzucker gemischt und das Gemenge mit Ammoniaklösung übergossen, oder wie in Rußland mit süßen Molken und Potasche, oder mit sauren cafeinhaltigen Molken allein übergossen, wobei in letzterem Falle die Reduction des Indigos durch die eintretende Buttersäuregährung herbeigeführt wird. Die Reduction erfolgt auch nach Leonhardt, wenn man die Mischung von 30 Th. Indigopulver, 20 Th. Aetznatron und 100 Th. Wasser mit 7 Th. fein zertheiltem Eisen oder Arsen, oder 9 Th. Zinn oder Zink, oder 10 Th. Antimon, oder 30 Th. Blei kocht. Dagegen sollen, Berzelius Angaben entgegen, nach J. Löwenthal schwefligsaure und phosphorsaure Salze, Manganoxydulsalze, Schwefelkalium und Schwefelcalcium die Umwandlung des Indigos in Indigweiß nicht veranlassen.

Indigsolution, Indigtinctur, schwefelsaurer Indig ist die Lösung des Indigos in Schwefelsäure, im Wesentlichen eine wäßrige Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure neben mehr oder weniger freier Schwefelsäure. Man trägt in kleinen Portionen Indigopulver in 4 bis 6 Th. rauchende oder sehr concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren ein, vermeidet zu starke Erhitzung der Mischung und läßt diese 1 bis 2 Tage stehen. Diese sogenannte Indigcomposition wird in die 20-fache Menge Wasser gegossen und die Mischung filtrirt.

Die Lösung dient zum Sächsischblaufärben, muß dazu aber noch abgezogen werden. Man bringt Wolle (nach Marnas Scheerflocken von Tuch) in die Lösung, wäscht dieselbe, nachdem sie allen Farbstoff aufgenommen hat, mit Wasser und entzieht ihr nun mit einer schwachen Alkalilösung die Indigblauverbindung, während die anderen den Indigo verunreinigenden Verbindungen ungelöst bleiben. Die Lösung heißt abgezogene Composition.

Indigcarmin, blauer Carmin. Er ist je nach seiner Gewinnung ein Gemenge von phönicinschwefelsaurem, indigblauschwefelsaurem und indigblauunterschwefelsaurem Alkali; er wird aus Indigosolution durch Salze, z. B. Kochsalz, Potasche, Soda u. a., abgeschieden, abfiltrirt und häufig teigförmig in den Handel gebracht.

In fester und trockner Form gewinnt man Indigcarmin nach einem Verfahren, welches Watson 1850 sich für England patentiren ließ: Die Lösung von käuf-

lichem Indigo in 6 Th., oder von Indigblau in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure wird auf 2 Th. gepulverten, in einem durch Dampf erhitzten Mischapparat befindlichen Kochsalzes allmälig gegossen, die Mischung umgerührt, bis sich kein Salzsäuregas mehr entwickelt, und der zurückgebliebene trockne Indigcarmin herausgenommen. Je nach dem Zweck dieses Präparates setzt der Patentträger der Indigsolution anstatt Kochsalzes Potasche, Soda, Aetzkali, Aetznatron oder Magnesia zu.

Als Purpurblau (bleu pourpré) bezeichnen L. und E. Boilley in Dôle einen von ihnen aus Indigo dargestellten Indigcarmin, dessen fabrikmäßige Gewinnung Johnson 1860 für England patentirt wurde. Nach ihrem Verfahren werden 10 bis 20 Th. trocknes saures schwefelsaures Natron in einem eisernen Gefäße geschmolzen; dann wird in die Schmelze unter Umrühren 1 Th. Indigopulver eingetragen, die sich aufblähende Mischung so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser mit violetter Farbe löst, die teigartige Masse in das 70- bis 80fache ihres Gewichts Wasser gebracht, durch Umrühren mit demselben gemischt, und der Lösung auf je 1 Pfd. der Mischung 2 Pfd. Kochsalz hinzugesetzt: das sich ausscheidende Purpurblau wird mit Salzwasser gewaschen und getrocknet.

Trockner Indigcarmin ist dunkelblau, in reinem Wasser mit violettblauer Farbe löslich. Der teigartige wittert auf seiner Oberfläche wegen eines Salzgehalts leicht aus, was nach Pohl durch Zusatz von 3 bis 4 Proc. Glycerin verhindert werden kann.

Werthbestimmung des Indigos. Bei einer solchen läßt man sich zunächst durch das äußere Aussehen des Indigos leiten; er muß die angegebenen Eigenschaften besitzen. Will man den Werth aber genauer bestimmen, so muß man die Menge feines Indigblaus ermitteln, indem man es entweder in Indigweiß überführt, daraus wieder darstellt und wägt, oder indem man die färbende Kraft des Indigos für eine bestimmte Quantität Wolle, die Farbenintensität seiner Lösung in einer bestimmten Menge Schwefelsäure, sowie die zur Entfärbung seiner Lösung nöthige Menge Chlor u. dgl., immer mit Vergleichung einer bekannten guten Sorte Indigo, feststellt.

Labillardière bestimmt den Werth des Indigos mit dem Colorimeter (S. 618). Er vergleicht darin eine bestimmte Menge einer mit Wasser auf 2 Liter verdünnten Lösung von 2 Grm. des zu prüfenden Indigos in 40 Grm. concentrirter Schwefelsäure mit einer gleichen Menge einer ebenso bereiteten Lösung von Indigblau. Ist letztere Lösung dunkler gefärbt, als erstere, so fügt er zu letzterer so viel Wasser hinzu, bis die Farbe beider Lösungen gleich ist, und berechnet aus der zugesetzten Wassermenge, um wie viel besser das Indigblau ist als der zu prüfende Indigo.

Bolley löst 1 Grm. Indigo in 10 Grm. rauchender Schwefelsäure, kocht die Lösung in einer geräumigen Schale mit Wasser und 50 Grm. Salzsäure und setzt zur siedenden Lösung so lange aus einer Bürette eine titrirte Lösung von 4,24 Grm. chlorsaurem Kali in 1000 C.-C. Wasser hinzu, bis die Mischung rein rothbraun erscheint. Hier ist es das aus chlorsaurem Kali und Salzsäure frei werdende Chlor, welches entfärbend und oxydirend auf Indigblau einwirkt. Aus der verbrauchten Menge chlorsauren Kalis berechnet sich leicht der Werth des geprüften Indigos; 100 C.-C. der Lösung von chlorsaurem Kali zerstören 1 Grm. reines Indigblau.

Aehnlich ist das von Penny angegebene Verfahren; es gründet sich darauf, daß Indigblau bei Gegenwart von Salzsäure von saurem chromsaurem Kali entfärbt und oxydirt wird. 3,75 Grm. saures chromsaures Kali auf 1000 C.-C. Wasser entfärben 5 Grm. reines Indigblau.

Schlumberger berechnet den Werth des Indigos nach der Menge von Chlorkalklösung, welche zur Entfärbung seiner Lösung in Schwefelsäure angewandt werden muß. Er löst 1 Grm. reines Indigblau und 1 Grm. vom zu prüfenden Indigo in je 12 Grm. rauchender Schwefelsäure, verdünnt jede Lösung mit Wasser zu 1 Liter und tröpfelt aus einer Bürette erst von der einen, dann von der anderen Lösung jedesmal zu 10 C.-C. in einer weißen Schale sich befindender Chlorkalklösung von 1,01 spec. Gew., bis die blaue Farbe der hinzugetropften Indiglösung nicht mehr zerstört wird, bis die Mischung grün wird und bleibt. Auch hier ist es das aus Chlorkalk durch Schwefelsäure frei werdende Chlor, welches die Entfärbung des Farbstoffs veranlaßt. Wird nun der Versuch in der Weise wiederholt, daß man 10 C.-C. der Chlorkalklösung sogleich auf einmal mit der das erste Mal verbrauchten Menge Indigolösung vermischt, und ist auch hierbei Entfärbung der Mischung eingetreten, so berechnet sich darnach leicht der Werth des geprüften Indigos. Er steht im umgekehrten Verhältniß zu der verbrauchten Menge Indigolösung. Vorausgesetzt, man habe 54 C.-C. der Indigblaulösung und 64 C.-C. der Indigolösung durch eine gleiche Menge Chlorkalklösung entfärbt, so berechnet sich die Menge des Indigblaus im geprüften Indigo in Procenten nach der Gleichung

$$\frac{100 \cdot 54}{64} = 84{,}4 \text{ Proc.}$$

Mohr gründet eine Werthbestimmung des Indigos auf die Zersetzung desselben mit gelöstem übermangansaurem Kali (Chamäleonlösung). Um die Chamäleonlösung zu titriren, löst man ein Stückchen Eisendraht in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit einer großen Menge Wasser und fügt aus einer Bürette so lange Chamäleonlösung hinzu, bis die Mischung eine bleibende rosenrothe Färbung angenommen hat. Das Eisenoxydulsalz der Lösung wird dabei durch die Uebermangansäure in Eisenoxydsalz, die Uebermangansäure selbst in Manganoxydul verwandelt, und beide lösen sich in der überschüssigen Schwefelsäure als schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Manganoxydul auf. Die rothe Färbung der Chamäleonlösung muß also verschwinden, so lange noch Eisenoxydulsalz in Lösung ist; sie wird nicht weiter verschwinden, sobald alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist. Man berechnet dann leicht, wie viele C.-C. Chamäleonlösung durch 1 Grm. als Oxydulsalz gelöstes Eisen entfärbt werden können, und dieselbe Menge Chamäleonlösung wird durch 1,34 Grm. Indigblau entfärbt.

Man bringt 1 Grm. fein gepulverten Indigo in ein mit Glasstopfen verschließbares, etwa 8 Loth haltendes Glas, in dem sich eine Menge gekörnter Granaten befinden, fügt nach dem Umschütteln 7 bis 8 C.-C. concentrirte Schwefelsäure hinzu, setzt den Glasstopfen fest auf, schüttelt heftig mit den Granaten um und läßt das Glas bei öfterem Schütteln 6 bis 8 Stunden an einem mäßig warmen Ort stehen. Man füllt darnach die Flasche halb voll Wasser, gießt es nach gehörigem Umschwingen in eine Literflasche, spült die Granaten mit Wasser ab und setzt so viel Wasser zur Indiglösung, bis die Literflasche gefüllt ist. 50 oder 100 C.-C. dieser Lösung verdünnt man noch mit 200 bis 400 C.-C. Wasser und läßt dazu aus einer getheilten Pipette oder einem Maßcylinder so lange von der titrirten Chamäleonlösung zutropfen, bis die Farbe der Lösung nicht mehr grün ist. Man wiederholt den Versuch nochmals mit einer neuen Quantität Lösung. Nach übereinstimmenden Resultaten erfolgt dann die Berechnung des Gehalts eines Indigos an Indigblau in Procenten beispielsweise:

a) Titer der Chamäleonlösung war: 98 C.-C. = 1 Grm. Eisen = 1,34 Grm. Indigblau.

b) 0,5 Grm. Indigo erforderten 32 C.-C. Chamäleonlösung:

$$\frac{1{,}34 \,.\, 32 \,.\, 100}{98 \,.\, 0{,}5} = 87{,}5 \text{ Proc.}$$

Eine andere von Mulder empfohlene Methode zur Bestimmung des Indigblaus im Indigo gründet sich auf die Eigenschaft einer stark sauren Indigolösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Zinnchlorür rasch entfärbt zu werden. 1 Grm. Indigo, bei 210 bis 230° getrocknet, wird in einer Schale mit Glaspulver gemengt, mit 16 Grm. concentrirter Schwefelsäure übergossen, das Gemenge bis zur Lösung des Indigos gerieben und dann mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. Zu einer bestimmten Menge dieser Lösung wird Zinnchlorürlösung aus einer Bürette zugelassen, bis die Mischung gelb erscheint, und leicht berechnet sich die Menge des Indigblaus im angewandten Indigo, wenn man das Entfärbungsvermögen derselben Zinnchlorürlösung für reines Indigblau kennt oder gleichzeitig feststellt. Jedoch muß bei Anwendung dieser Methode der Indigo frei von Eisenoxyd sein, da sonst auch zu dessen Reduction ein Theil Zinnchlorür verbraucht werden würde.

Nach Erdmann geben die Oxydationsproben durchaus kein zuverlässiges Resultat, da oxydirend wirkende Agentien nicht allein auf Indigblau, sondern auch auf Indigbraun des Indigos zersetzend einwirken. Es wird daher von denselben stets mehr verbraucht werden, als zur Zerstörung des Indigblaus erforderlich ist. Die nach diesem Verbrauch berechnete Menge Indigblau wird stets zu groß sein. Zuverlässige Resultate ergeben nur die Reductionsproben, bei denen das Indigblau in Indigweiß übergeführt (S. 694) und dieses wieder in Indigblau verwandelt wird.

Die Bestimmung des Indigblaus im Indigo wird indirect auch absichtliche oder zufällige Verfälschungen desselben mit anderen Stoffen erkennen lassen. Ein zu großer Wassergehalt des Indigos ergiebt sich aus seinem Gewichtsverlust beim Trocknen; Beimischungen von Sand, Kreide, Thon, Eisenoxyd, Alaun u. dgl. bleiben bei seinem Verbrennen als Asche zurück. Eine Verfälschung mit Stärkmehl erkennt Persoz an dem Eintreten der weingeistigen Gährung in einer Flüssigkeit, die er beim längeren Kochen des zu prüfenden Indigos mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren dieses zuckerenthaltenden Auszuges mit Kreide und Mischen des Filtrats mit Bierhefe erhält. Einfacher weist man dagegen nach Pohl Stärkmehl im Indigo als blaues Jodstärkmehl nach, welches sich auf Zusatz von Jodkaliumlösung in einer entfärbten Lösung des Indigos in heißer verdünnter Salpetersäure ausscheidet. Eine solche Lösung enthält stets Untersalpetersäure; diese scheidet aus dem Jodkalium Jod ab, das sich mit dem Stärkmehl sogleich zu Jodstärkmehl verbindet. Eine Beimischung von Gummi erkennt man an der schleimigen Beschaffenheit des wäßrigen Indigoauszuges. Bei einem Gehalt an Berlinerblau wird der Indigo beim Uebergießen mit Natronlauge heller gefärbt; es wird auch in diesem Falle seine Lösung bei durchfallendem Kerzenlicht weniger purpurviolett, sondern mehr blau erscheinen.

Sowohl in den Färbereien als Kattundruckereien findet der Indigo Verwendung; außerdem dient er zur Anfertigung blauer Farben, von Waschblau u. dgl. Schon im Alterthum hat man den Indigo unter dem Namen Indicum in der Färberei benutzt Er kam aus Ostindien nach Europa. In Italien war er als Färbematerial im Gebrauch, noch ehe der Seeweg nach Ostindien entdeckt war, und nach Auffindung desselben kam er nach Frankreich, Spanien, Deutschland, England, namentlich durch Vermittlung der 1602 errichteten holländisch-ostindischen Compagnie. Nach der Entdeckung von Amerika suchte man Indigo auch dort einzuführen, aber anfangs mit geringem Erfolg; erst im Jahre 1774 wurden in Columbien Indigopflanzen eingeführt, und wenn auch deren Cultur nur wenig betrieben wurde, so wurde doch allmälig mehr Indigo selbst verbraucht. Noch immer sind es die Holländer und Engländer, welche den Indigohandel in Händen haben und auf ihren berühmten Indigomärkten zu Amsterdam und London die Preise dieses in Europa viel benutzten Farbstoffs bestimmen.

Auch Indigopräparate dienen vielfach zum Färben. Indigpurpur hat Hasselý 1853 in der Woll- und Seidenfärberei zum Blaufärben, und in Verbindung mit Alkalien zum Violett- und Rothfärben eingeführt; mit Indigcarmin färbt man mit Alaun gebeizte Wolle und Seide schön blau; Indigsolution oder abgezogene Composition dient zum Färben von Wolle und Seide.

Der hohe Preis des Indigos, sowie seine Unersetzbarkeit durch billigere Farbstoffe, haben bei seinem starken Verbrauch in der Färberei vielfache Versuche zu seiner Auffindung und Gewinnung aus anderen, der Gattung Indigofera nicht angehörenden Pflanzen veranlaßt. Es sind dabei die folgenden Pflanzen aufgefunden, die bei gleicher Behandlung wie Indigopflanzen wirklichen Indigo oder dem Indigo sehr ähnliche Farbstoffe liefern:

Asclepias tingens (Asclepiadeen).

Eupatorium tinctorium (Compositen); die in Brasilien einheimische Pflanze ist holzig, 12 bis 16 Fuß hoch, kann 12 bis 15 Jahre ausdauern; 500 Th.

ihrer Blätter liefern 1 Th. Indigo. Zu seiner Gewinnung wird die Pflanze zu jeder Ernte beschnitten und nach jedem Schnitt schlägt die Pflanze wieder vollständig und kräftig aus, weshalb die Ernte immer wiederholt werden kann und sie nur die Kosten der Anpflanzung und einer einfachen Unterhaltung der dadurch erhaltenen Pflanzen erfordert.

Galega tinctoria (Papilionaceen).

Limodorum veratrifolium (Orchideen) u. a.

Marsdenia tinctoria.

Nerium tinctorium oder Wrightia tinctoria (Apocyneen), wird in Ostindien zur Darstellung von Indigo benutzt, wächst an der Küste von Coromandel.

Polygonum chinense (Polygoneen).

Polygonum tinctorium (Polygoneen), wurde schon im vorigen Jahrhundert von den Eingeborenen Hinterasiens zum Blau- und Grünfärben benutzt, liefert einen sehr schönen Indigo, aber in so geringer Menge, daß seine Gewinnungskosten nicht gedeckt werden.

Spilanthus tinctorius.

Tankervillia cautonensis (Orchideen).

Isatis lusitanica (Cruciferen).

Isatis tinctoria (Cruciferen). Die Pflanze liefert den Waid. Es besteht derselbe aus den zu kleinen Ballen zusammengedrückten, getrockneten Blättern der Pflanze. Er ist das Material, mit dem nicht nur in den ältesten Zeiten Germanen und Gallier blau färbten, sondern mit dem bis weit in das Mittelalter hinein in Deutschland, England und Frankreich fast nur allein blau gefärbt wurde. Während in allen diesen Ländern der Waid zu besagtem Zweck angebaut wurde, war es besonders Thüringen, in dem der Waidbau den bei weitem größten Umfang erreichte. Im Jahre 1290 war Erfurt schon wegen seines Waidbaues berühmt; viele Patricier dieser Stadt ließen sich mit dem Recht zum Waidbau belehnen, wodurch sie den Namen Waidjunker erhielten. Später erwarben außer Erfurt noch Gotha, Arnstadt, Langensalza und Tennstädt das Recht zum Anbau von Waid, und beim Beginn des 17. Jahrhunderts beschäftigten sich damit außer den Bewohnern dieser fünf Waidstädte noch die von mehr als 300 thüringischen Dörfern. Aber schon vor der Mitte des 17. Jahrhunderts nahm der Waidbau bedeutend ab, weil Indigo eingeführt und immer mehr zum Blaufärben benutzt wurde. Zwar suchten die Besitzer der Waidpflanzungen die Einfuhr und Verwendung des Indigos in jeder Weise zu verhindern; einige Regierungen verboten direct die Indigoeinfuhr; die Färber zu Nürnberg mußten sich alle Jahr eidlich verpflichten, keinen Indigo zu verwenden. Aber alle solche Versuche, die Einführung des als Teufelsfarbe bezeichneten Indigos in Europa zu erschweren oder zu hindern, blieben erfolglos; der Waidbau nahm ab; und wenn er auch noch einmal hie und da zeitweise einen Aufschwung genommen hat, wie z. B. zur Zeit der von Napoleon I. decretirten Continentalsperre, so hat er doch nie seine frühere Höhe wieder erreicht. Jetzt wird noch Waid gebaut in Thüringen, Ungarn, Böhmen, in mehreren Gegenden Frankreichs, in England namentlich in Lancashire, etwas auch in Italien, Schweden, in der Schweiz, allein gegen früher nur in geringer Menge; und es ist auch nicht anzunehmen, daß der Waidbau sich wieder erweitern wird, so lange Indigo importirt werden kann, weil mit Indigo erzeugte Farben schöner, als mit Waid dargestellte sind. Auch zur Gewinnung von übrigens ganz gutem Indigo eignet sich der Waid nicht, da er nur höchstens $^1/_{30}$ so viel Indigo als Indigopflanzen liefern und dieser in Anbetracht seiner dadurch erhöhten Herstellungskosten im Preise nicht mit wirklichem Indigo concurriren kann.

Die zweijährige Waidpflanze hat eine holzige Wurzel, einen 3 bis 4 Fuß hohen und $^1/_2$ Zoll starken, mit Zweigen besetzten Stamm. Ihre schmutzig grünen Blätter werden im Juni, wenn die untersten gelb zu werden beginnen, mit einem scharfen Stoßeisen zum ersten Male abgestoßen; die darnach wieder wachsenden Blätter können nochmals und sogar noch ein zweites Mal geerntet werden. Sie werden gewaschen, dann an der Sonne getrocknet und können so direct verwendet werden; gewöhnlich aber werden sie mit etwas Wasser zu einem dicken Brei gemahlen und aus diesem werden fest zusammengepreßte Haufen von einigen Fuß Höhe geformt. Bilden sich Risse in diesen Haufen, so müssen sie sofort wieder verdichtet werden, da ein zu großer Zutritt von Luft schädlich wirkt. Nach Verlauf von 14 Tagen formt man aus dem fast trocknen Brei 2 bis 3 Zoll im Durchmesser haltende Kugeln, trocknet diese vollkommen aus und bringt sie so in den Handel; oder man zerschlägt sie wieder mit hölzerner Keule auf steinerner Flur, bildet aus dem groben Pulver nochmals Haufen, welche mit etwas Wasser befeuchtet werden. Es tritt bald eine Gährung unter Entwicklung eines Ammoniakgeruchs ein; nach und nach wird die Masse trockner, sie ballt dann nicht mehr mit Wasser zusammen und ist nach dem vollständigen Austrocknen als Handelswaare fertig. Die im Handel vorkommenden Waidsorten sind:

Französischer Waid, kommt aus der Provence, Languedoc, der Normandie und dem Elsaß, ist die beste Sorte, wird unterschieden in Pastel, die besonders gut aus Alby und Toulouse, und Vouède, eine Abart des Waids mit haarigen Blättern, die aus dem nördlichen Frankreich kommt. Außerdem kommen Waidblätter in Waidballen (Coques oder Coquaignes) verpackt in dem Handel vor.

Thüringischer Waid, kommt aus der Gegend von Langensalza und Erfurt in Fässern von 10 bis 18 Scheffeln eingepackt. Beim Langensalzer Waid ist auf den Deckeln der Fässer das Stadtwappen, drei Thürme und die Marke LS, sowie der Anfangsbuchstabe des Namens vom Fabrikanten eingebrannt. Er ist sehr verbreitet in Deutschland, gewinnt beim Lagern an Färbewerth.

Böhmischer und Ungarischer Waid, wird im Lande selbst verbraucht, nicht in den Handel gebracht.

Der wichtigste Bestandtheil des Waids ist das Indican, eine den Glucosiden nahe stehende Verbindung, da es sich beim Einwirken von verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Indigblau und einen zuckerähnlichen Stoff, das Indiglucin, zersetzt. Es findet sich außer im Waid wahrscheinlich in allen Indigo

liefernden Pflanzen, kommt im normalen und krankhaften menschlichen Harn und Blut, auch im Blut und Harn des Ochsen vor und wird nach Schunck in folgender Weise dargestellt:

Man verdunstet den mit kaltem Weingeist bereiteten Auszug der Waidblätter nach Zusatz von etwas Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Hülfe eines darüber streichenden Luftstroms, filtrirt nach einigen Stunden die hellbraun gewordene Flüssigkeit von ausgeschiedenem Fett ab, schüttelt sie mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, filtrirt, fällt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das gelöste Kupfer als Schwefelkupfer aus und verdunstet die vom Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit wieder in einem Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur. Dem zurückbleibenden Syrup entzieht kalter Weingeist das Indican, während eine braune, zähe Masse zurückbleibt; durch Vermischen der weingeistigen Lösung mit 2 Vol. Aether werden weitere Zersetzungsproducte gefällt, und wird nun die filtrirte Lösung verdunstet, so bleibt das Indican, höchstens mit etwas Fett verunreinigt, zurück. Das Indican bildet einen hellbraunen Syrup, der sich nicht ohne Zersetzung zu erleiden eintrocknen läßt. Es schmeckt schwach, aber widerlich bitter, reagirt sauer, bläht sich beim Erhitzen unter Zersetzung auf, ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Seine Zusammensetzung drückt Schunck durch die Formel $C_{52}NH_{31}O_{34}$ aus.

Eine weingeistige Indicanlösung wird durch weingeistige Bleizuckerlösung gelb gefällt. Das Indican zersetzt sich theilweise beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung, ebenso in Berührung mit Natronlauge oder Barytwasser; beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, auch mit Weinsäure- und Oxalsäurelösung zerlegt es sich unter Wasseraufnahme hauptsächlich in gelöst bleibendes Indiglucin und in Indigblau:

$$\underbrace{C_{52}NH_{31}O_{34}}_{\text{Indican.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{3(C_{12}H_{10}O_{12})}_{\text{Indiglucin.}}$$

Neben diesen bilden sich noch anderweitige Zersetzungsproducte in wechselndem Verhältniß: es entweicht Kohlensäure; es bleiben Leucin und einige flüchtige Fettsäuren gelöst; und neben dem Indigblau scheiden sich Indifuscin, Indihumin, Indiretin, Indifulvin und Indirubin aus, die mit dem Indigblau zusammen im Indigo vorkommen (S. 693).

Der Waid ist für viele Färber noch ein unentbehrliches Material zum Blaufärben, da Indigo allein nicht so schöne Farben giebt, als Indigo und Waid zusammen.

Die Güte des Waids erkennt man an der grünen oder grünlich gelben Farbe und der Leichtigkeit der Waidkugeln, an ihrem süßen Geruch, an ihrer fettig und glänzend erscheinenden Schnittfläche, an dem grünen Streifen, welchen ein naß gemachtes Stückchen auf Papier erzeugt. Je älter der Waid wird, desto besser ist er zum Färben zu gebrauchen; nach 6- bis 8jährigem Aufbewahren ist sein Färbevermögen mehr als verdoppelt.

Wau, Gelbkraut. Ist der getrocknete, zu den Resedaceen gehörende, in fast allen europäischen Ländern wildwachsende Färber-Wau (*Reseda Luteola L.*). Die zweijährige Pflanze wird im südlichen Frankreich, in Deutschland, England und Holland hie und da angebauet; ihre dünne Wurzel treibt einen 2 bis 3 Fuß hohen, mit wenigen Aesten versehenen Stengel, der mit gelblich grünen, länglich lanzettförmigen, ganzrandigen Blättern besetzt ist und in einer langen, mit gelben, geruchlosen Blüthen bedeckten Aehre endigt. Die Pflanze wird nach ihrer Reife abgeschnitten, im Schatten getrocknet, in Bündel zusammengebunden in den Handel gebracht und nach ihrer Herkunft unterschieden:

Französischer Wau, kommt besonders gut von Cette, weniger gut aus der Umgegend von Paris, Havre, Rouen u. s. w. Er ist der beste.

Englischer Wau, kommt aus der Gegend von Essex, wird nur selten exportirt; ist weniger werthvoll als der vorige und wird auch meistens noch übertroffen vom

Deutschen Wau, der in Thüringen, Sachsen, Baiern, Würtemberg an verschiedenen Orten gebaut wird.

Die Abkochung der Pflanze ist schön gelbgrün, riecht eigenthümlich, schmeckt süßlich bitter und röthet Lackmus. Sie wird durch Alkalien goldgelb, durch Säuren dunklergelb, durch Eisenvitriol olivengrün gefärbt, durch die meisten Metallsalze gelb gefällt. Chevreul hatte zuerst 1832 den gelben Farbstoff des Waus abgeschieden und Luteolin genannt; 1856 hat ihn Moldenhauer, 1861 haben ihn Schützenberger und Paraf untersucht.

Luteolin gewinnen Schützenberger und Paraf, indem sie den Wau mit Weingeist extrahiren, aus diesem Auszug den Farbstoff durch Zusatz von Wasser niederschlagen und den Niederschlag mit Wasser in einem stählernen Cylinder auf 250° erhitzen, der mit Schrauben luftdicht verschlossen ist. Nach dem Erkalten ist die Wandung des Cylinders mit Luteolinkrystallen ausgekleidet, während sich am Boden eine Harzmasse ausgeschieden hat. Jedenfalls ist diese Methode zur Darstellung von Luteolin einfacher, als die von Moldenhauer vorgeschlagene. Darnach wird der heiß bereitete weingeistige Auszug des Waus verdunstet, das nach einiger Zeit im Rückstande sich ausscheidende unreine Luteolin mit Wasser abgewaschen, mit concentrirter Essigsäure gekocht, das beim Erkalten der heiß filtrirten Lösung sich ausscheidende Luteolin nach dem Trocknen unter der Luftpumpe mit Aether ausgezogen und der Auszug verdunstet. Das dabei zurückbleibende Luteolin wird zu seiner Reinigung in Weingeist gelöst, die Lösung mit 24 bis 28 Th. Wasser zum Sieden erhitzt und das beim Erkalten der heiß filtrirten Lösung sich ausscheidende Luteolin gesammelt und getrocknet.

Luteolin bildet mikroskopisch kleine, concentrisch gruppirte, vierseitige Nadeln, ist geruchlos, schmeckt schwach bitterlich abstringirend, schmilzt etwas über 320° unter theilweiser Zersetzung, ist aber bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. Es löst sich wenig in Wasser, mehr in Aether und noch mehr in Weingeist. Seine Zusammensetzung drückt Moldenhauer durch die Formel $C_{40}H_{14}O_{16}$ aus. Nach Schützenberger und Paraf ist jedoch das Luteolin bei 150° getrocknet

nach der Formel $C_{24}H_8O_{10}$ zusammengesetzt und enthält im lufttrocknen Zustande 3 At., neben Schwefelsäure getrocknet 2 At. Krystallwasser. Da es sich nach Moldenhauer durch Behandlung mit verdünnten Säuren nicht in Zucker und einen anderen Stoff spalten läßt, so ist es kein Glucosid. Nach Bolley ist es auch nicht mit Quercetin (S. 639) identisch, was Hlasiwetz behauptet.

Luteolin löst sich in wäßrigen Lösungen der Alkalien und kohlensauren Alkalien mit tiefgelber, in kalter concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe, wird aus letzterer Lösung durch Wasser unverändert wieder abgeschieden; es ist wenig in Salzsäure, mehr in heißer aber fast nicht in kalter Essigsäure löslich. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird es in Oxalsäure verwandelt. Die schwach sauer reagirende, heiße wäßrige Luteolinlösung wird durch wenig Eisenchlorid grün gefärbt, durch Leimlösung nicht, wohl aber durch viele Metallsalzlösungen gefällt. Wirkt wasserfreie Phosphorsäure bei 200° auf Luteolin ein, so entsteht daraus ein rother Körper, der sich in Ammoniaklösung mit blauer Farbe löst.

Der Wau, welcher vermuthlich schon ebenso früh zum Gelbfärben, als Waid zum Blaufärben verwendet wurde, dient jetzt, trotzdem er vielfach durch Quercitronrinde verdrängt worden ist, vorzugsweise in der Seidenfärberei mit Alaunbeize zusammen zum Gelbfärben; Baumwolle wird seltener damit gefärbt, da er ihr zwar mit Thonerdebeize eine schöne gelbe, aber wenig dauerhafte Farbe ertheilt. Auch als Ferment, um Indigblau in Indigweiß überzuführen, wird Wau häufig zu Indigo- und Waidküpen gesetzt.

Beim Kochen des Waus für sich, oder nach seiner Behandlung mit Alkalien, mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in der für Quercitronrinde (S. 640) angegebenen Weise erhält man nach Leeshing ein von ihm Luteolin genanntes Farbematerial, dessen Farbstoff eine große Verwandtschaft zu den Beizen hat und reinere und lebhaftere Nüancen giebt, als Wau. Wie dabei die Säure auf den Wau wirkt, ist nicht bekannt, da eine Zersetzung seines Farbstoffs unter diesen Verhältnissen nicht stattfinden soll.

Die Güte des Waus hängt theils vom Boden, auf dem er gewachsen, ab, theils vom Klima, Alter u. dgl. Guter Wau muß aus vollkommen reifen, dünnstieligen, blüthen- und blätterreichen, gelblichgrünen Pflanzen bestehen.

Sorghum, Sorgho, Chinesisches Zuckerrohr, Zuckermoorhirse. Ist eine aus China stammende Graminee, Sorghum saccharatum, welche seit 1853 in Frankreich und einigen Gegenden Deutschlands wegen ihres zur Zeit der Reife nicht unbedeutenden Gehalts an Rohrzucker gebaut wird. Es enthält nach Sicard, Itier und Joulie auch mehrere Farbstoffe, namentlich in seiner Stengelrinde einen gelben Farbstoff, das Sorghum-Gummigutt oder Xantholeïn, in seinen Blättern ein Sorghum-Grün; sein Stengelmark liefert nach dem Auspressen und Gähren oder nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Sorghumcarmin oder Purpuroleïn, seine Körnerhülsen zwei rothe Farbstoffe, Sorghotin und Sorghin. Alle diese Farbstoffe sollen zum Färben für Seide, Wolle und Baumwolle verwendbar sein. Einer von ihnen oder vielleicht ein Gemenge der Farbstoffe ist von Winter aus den Stengeln des Sorghum dargestellt und als

Badischroth bezeichnet. Werden die entblätterten und ausgepreßten Stengel in Haufen der Gährung überlassen, bis die Masse roth bis rothbraun geworden ist, wird letztere dann getrocknet, zerkleinert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, so scheidet der Auszug auf Zusatz von Schwefelsäure den Farbstoff in rothen Flocken aus. Er ist in Weingeist, verdünnten Säuren und wäßrigen Lösungen der Alkalien löslich, kann mit Zinnbeizen zum Rothfärben und Bedrucken von Seide und Wolle benutzt werden.

5) Farbstoffe aus Steinkohlentheer. Bekanntlich liefern die Steinkohlen bei trockner Destillation brennbare Gase, eine wäßrige Flüssigkeit und ein dickes öliges Liquidum, den Theer, während aschehaltende Kohle (Kohks) zurückbleibt. Wie sehr die Beschaffenheit und auch die Menge dieser Zersetzungsproducte nach der Zusammensetzung der Steinkohlen, der Schnelligkeit des Erhitzens und der Höhe der Temperatur wechselt, wird ausführlich in den Artikeln Leuchtstoffe (Gasfabrikation), Theer und Heizstoffe (Kohks) angegeben werden; hier soll nur kurz die Zusammensetzung des Steinkohlentheers erörtert werden; nur diejenigen seiner Bestandtheile sollen genauer beschrieben werden, die entweder selbst als Farbstoffe Verwendung finden oder zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Die durch Abkühlung verdichteten Destillationsproducte der Steinkohlen scheiden sich beim Stehen in eine leichte wäßrige und eine schwere, dicke ölige Flüssigkeit. Erstere, das Theerwasser, ist gelblich braun, riecht theerartig, reagirt alkalisch, enthält viel kohlensaures Ammoniak, wenig Schwefel-, Cyan-, Schwefelcyan- und Chlorammonium. Letztere, der Theer, ist braunschwarz, meistens um so dickflüssiger, je dunkler seine Farbe ist; er reagirt alkalisch, riecht eigenthümlich und ist ein Gemenge von verschiedenartigen öligen und harzigen, theils flüssigen, theils festen Substanzen, deren relative Menge nach Art der Steinkohlen, der Dauer und Höhe ihrer Erhitzung schwankt.

Beim Erhitzen des Steinkohlentheers bis etwa 180° destillirt ein wenig gefärbtes, dünnes Oel von 0,7 bis 0,85 spec. Gew., das leichte Steinkohlentheeröl, über, welches als Benzol, Hydrocarbür, Photogen u. s. w. zum Beleuchten und zu verschiedenen technischen Zwecken benutzt wird. Bei von 180 bis 210° steigender Temperatur destillirt ein Oel von 0,9 bis 1,2 spec. Gew. über, das schwere Steinkohlentheeröl, welches als Solaröl zur Beleuchtung, zu Maschinenschmiere u. dgl. gebraucht wird. Bei noch gesteigerter Temperatur destilliren endlich dunkelgefärbte, schwere, dickflüssige Oele, endlich erstarrende Producte über, während eine pechähnliche Masse, das Steinkohlentheerpech, zurückbleibt. In sehr hoher Temperatur verkohlt dieses schließlich.

Das leichte Steinkohlentheeröl besteht nach Mansfield hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, die unter sich homolog (S. 647) und der allgemeinen Formel $C_n H_{n-6}$ entsprechend zusammengesetzt sind. Sie zeigen für jeden Mehrgehalt von $x \,.\, C_2H_2$ in ihrer Zusammensetzung eine Siedpunktszunahme von $x \,.\, 28^0$ und lassen sich nach ihrem Siedpunkt durch gebrochene Destillation des abwechselnd mit Schwefelsäure und Natronlauge geschüttelten Steinkohlentheeröls von einander trennen:

Benzol	$= C_{12}H_6$	Siedpunkt	$= 82^0$
Toluol	$= C_{14}H_8$	„	$= 111^0$
Xylol	$= C_{16}H_{10}$	„	$= 139^0$
Cumol	$= C_{18}H_{12}$	„	$= 166^0$
Cymol	$= C_{20}H_{14}$	„	$= ?$

Sie werden als Wasserstoffverbindungen eines Alkoholradicals oder als Radicale selbst angesehen. Nach neueren Untersuchungen von Tollens und Fittig ist aber nur das Benzol etwa Phenyl-Wasserstoff; das Toluol ist Phenyl-Wasserstoff, in dem der Wasserstoff durch das Radical Methyl ersetzt ist, also Phenyl-Methyl oder Methyl-Benzol; das Xylol ist Benzyl-Methyl oder Dimethyl-Benzol, und es ist wahrscheinlich, daß auch die übrigen Kohlenwasserstoffe methylirte Benzole sind. Schorlemmer fand in einem bei sehr niedriger Temperatur aus Steinkohlen gewonnenen leichten Steinkohlentheeröl noch andere unter sich homologe Wasserstoffverbindungen von Alkoholradicalen, für deren Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 der Siedpunkt sich um 26 bis 30° ändert:

Amylwasserstoff	$= C_{10}H_{12}$	Siedpunkt	$= 39-40^0$
Caproylwasserstoff	$= C_{12}H_{14}$	„	$= 68-70^0$
Oenanthylwasserstoff	$= C_{14}H_{16}$	„	$= 98-99^0$
Caprylwasserstoff	$= C_{16}H_{18}$	„	$= 119-120^0$

Das schwere Steinkohlentheeröl besteht hauptsächlich aus Phenylalkohol oder Carbolsäure ($C_{12}H_6O_2$), dem ihm homologen Cressylalkohol ($C_{14}H_8O_2$), Pyrrol, ferner aus Brunol- und Rosolsäure, Naphtalin, Paraffin und ähnlichen Kohlenwasserstoffen.

Außer diesen Substanzen enthalten sowohl leichtes als schweres Steinkohlentheeröl noch eine Reihe basischer, zum Theil unter sich homologer flüchtiger Stoffe, die sich dem Theer durch Schütteln mit verdünnten Säuren entziehen und aus dem Auszuge nach dem Mischen mit überschüssigen Alkalien durch Destillation gewinnen lassen:

Piridin	$= C_{10}H_5N$	Siedpunkt	$= 116^0$
Picolin	$= C_{12}H_7N$	„	$= 135^0$
Lutidin	$= C_{14}H_9N$	„	$= 154^0$
Collidin	$= C_{16}H_{11}N$	„	$= 180^0$
Parvolin	$= C_{18}H_{13}N$	„	$= 260^0$
Anilin	$= C_{12}H_7N$	„	$= 184^0$
Leucolin	$= C_{18}H_7N$	„	$= 240^0$
Iridolin	$= C_{20}H_9N$	„	$= 252^0$
Cryptidin	$= C_{22}H_{11}N$	„	$= 274^0$

Das Steinkohlentheerpech besteht endlich aus Naphtalin, einigen wenig bekannten Kohlenwasserstoffen und sonstigen Zersetzungsproducten der bereits genannten Stoffe.

Von allen diesen Bestandtheilen des Steinkohlentheers dienen zur Darstellung von Farben oder werden direct zum Färben der Gewebe verwendet: Benzol, Phenylalkohol, Rosolsäure, Anilin und Naphtalin.

1) Benzol, Benzin. Es wurde zuerst 1825 von Faraday durch starken Druck aus dem Gase abgeschieden, das sich beim Durchleiten von fettem Oel durch ein schwach glühendes eisernes Rohr bildet, und entsteht, außer bei trockner Destillation von Steinkohlen, auch beim Durchleiten von Weingeist-, Essigsäure- und Benzoesäuredämpfen durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes rothglühendes Porzellanrohr, sowie beim trocknen Destilliren von benzoesaurem oder phtalsaurem Kalk, oder von Chinasäure.

Zur Gewinnung des Benzols aus dem leichten Steinkohlentheeröl wird dieses zuerst nach einander mit verdünnten Säuren, Wasser, verdünnter Potaschelösung und Wasser gewaschen, dann gebrochen destillirt, indem man die Destillate von 5 zu 5° in besonderen Vorlagen auffammelt. Die so gewonnenen Destillate von etwa 70 bis 90° werden dann wieder in derselben Weise so lange gebrochen destillirt, bis ein constant bei 80 bis 85° siedendes Destillat gewonnen ist. Dieses ist zu den meisten technischen Verwendungen hinreichend reines Benzol. Soll es ganz rein sein, so setzt man es einer Temperatur von mindestens bis 5° aus, bei welcher reines Benzol krystallisirt und durch Abpressen von den flüssig gebliebenen Beimengungen getrennt werden kann. Das wieder geschmolzene Benzol wird noch einige Mal zum Erstarren gebracht und wieder geschmolzen, bis es etwas über 0° fest wird und bei 82° siedet.

Benzol ist eine farblose, lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 0° krystallisirt, bei 5,5° wieder schmilzt, bei 82° siedet, ein spec. Gew. von 0,899 bei 0° besitzt, sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löst, selbst flüchtige und fette Oele, Wachs, Harze, Guttapercha, Kautschuk, Phosphor, Schwefel, Jod und einige Alkaloide löst. Seine Zusammensetzung drückt die Formel $C_{12}H_6$ aus, und wenn es als Phenylwasserstoff betrachtet wird, so ist seine rationelle Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$. Es brennt mit hell glänzender, stark rußender Flamme, verbindet sich im Sonnenlicht mit Chlor und Brom. Wird es in kleinen Portionen in erwärmte rauchende Salpetersäure eingetragen, so bildet sich Nitrobenzol:

$$\underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpetersäure.}} = \underbrace{C_{12}H_5(NO_4)}_{\text{Nitrobenzol.}} + \underbrace{2\,(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Das Nitrobenzol scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus der Mischung als blaßgelbes, nach Bittermandelöl riechendes Oel aus, das mit Wasser gewaschen und getrocknet ein spec. Gew. von 1,2 bei 0° besitzt, bei 3° krystallinisch erstarrt, bei 220° siedet, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst, beim Kochen mit rauchender Salpetersäure in Binitrobenzol ($C_{12}H_4(NO_4)_2$) und beim Behandeln mit reducirend wirkenden Substanzen, wie z. B. mit weingeistiger Lösung von Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, arseniger Säure und Kalilauge oder durch frei werdenden Wasserstoff in Anilin (S. 717) verwandelt wird.

Dieses Nitrobenzol ist es, aus dem nach **Fol** direct ein rother Farbstoff gewonnen werden kann, der das Fuchsin (S. 730) zu ersetzen vermag und **Erythrobenzin** genannt ist. Das Verfahren zur Darstellung dieses Farbstoffs ließen sich F. **Laurent** und J. **Casthelaz** in Paris 1861 für England patentiren. Darnach läßt man ein Gemenge von 12 Th. Nitrobenzol mit 24 Th. feiner Eisenfeile und 6 Th. concentrirter käuflicher Salzsäure 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhält eine feste, harzartig erscheinende Masse, welche Eisen, Eisenchlorid und Erythrobenzin enthält. Diese wird mit Wasser zerrieben, die filtrirte wäßrige Lösung mit Kochsalz gefällt, der ausgeschiedene Farbstoff noch ein Mal in Wasser aufgelöst, gefällt und nun zum Färben und Drucken verwendet.

2) **Phenylalkohol, Carbolsäure, Phenylsäure, Phenol.** Ist zuerst von **Runge** und **Laurent** aus dem Steinkohlentheer hergestellt und lange mit Kreosot (S. 752) verwechselt, welches **Reichenbach** aus Buchenholztheer darstellte. Außer beim Destilliren von Steinkohlen bildet sich Phenylalkohol bei der trocknen Destillation von Knochen, Holz, Benzoeharz, Botanybayharz (Xanthorhoea hastilis), salicylsaurem Kalk, benzoesaurem Kupfer, Chinasäure u. a. m., beim Einwirken von salpetriger Säure auf Anilin (S. 720); er ist im Harn der Menschen, Pferde und Kühe aufgefunden.

Wird zwischen 150 bis 200° siedendes Steinkohlentheeröl mit sehr concentrirter Kalilauge gemischt, so scheidet sich eine Verbindung des Phenylalkohols mit Kali als weißer Krystallbrei aus. Dieser wird in heißem Wasser gelöst, das aufschwimmende Oel abgehoben und die wäßrige alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich ein Oel ab. Nachdem es mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium geschüttelt, dann rectificirt und auf — 10° abgekühlt worden ist, wird der flüssig gebliebene Theil von dem krystallisirten Phenylalkohol abgegossen und dieser abgepreßt.

Phenylalkohol krystallisirt in langen, farblosen, eigenthümlich riechenden, stark brennend schmeckenden Nadeln, schmilzt bei 35°, siedet bei 188°, verbrennt beim Entzünden mit stark rußender Flamme, ist wenig in Wasser, mehr in Weingeist, Aether und concentrirter Essigsäure löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_6O_2$. Er leitet sich vom Typus Wasser ab, in dem 1 At. Wasserstoff durch das Alkoholradical Phenyl ersetzt ist; mithin drückt die Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ seine rationelle Zusammensetzung aus. Da im Phenylalkohol 1 At. Wasserstoff durch 1 At. eines Metalles leicht zu ersetzen ist, der Phenylalkohol also Salze bildet, so wird er auch als Säure betrachtet, Carbolsäure oder Phenylsäure bezeichnet; die durch Auflösen von Metalloxyden in Phenylalkohol oder durch Fällen seiner Lösung mit einer Metalllösung zu erhaltenden Salze werden carbolsaure oder phenylsaure Salze genannt.

Wird ein Fichtenholzspan erst in eine wäßrige Lösung von Phenylalkohol, darauf in verdünnte Salzsäure getaucht, so färbt er sich hinterher im Sonnenlichte schön blau. Ebenso färbt sich mit wenig Ammoniak vermischter Phenylalkohol auf Zusatz von Chlorkalk blau, aber der geringste Ueberschuß macht die Farbe verschwinden.

Concentrirte Schwefelsäure löst Phenylalkohol unter Bildung von Phenylschwefelsäure. Die sehr verdünnte Lösung derselben wird durch einige Tropfen Eisenchloridlösung schön violett gefärbt, und wirkt nach **Monnet** Stickoxydgas auf Phenylschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so nimmt sie je nach dem Grade ihrer Sättigung erst eine rothe, dann eine violette und zuletzt eine blaue Farbe an.

Salpetersäure verwandelt den Phenylalkohol je nach ihrer Concentration und der Temperatur bei ihrer Einwirkung in Nitro-, Binitro- oder Trinitrophenylalkohol, je nachdem 1 oder 2 oder 3 At. Wasserstoff desselben durch 1 oder 2 oder 3 At. NO_4 ersetzt sind. Der Trinitrophenylalkohol ist die **Pikrinsäure**. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylalkohol.}} + \underbrace{3\,(NHO_6)}_{\text{Salpetersäure.}} = \underbrace{C_{12}H_3(NO_4)_3O_2}_{\text{Pikrinsäure.}} + \underbrace{6\,(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Aus dem Phenylalkohol können folgende Farbstoffe gewonnen werden:

Ein **rother Farbstoff** entsteht nach **Monnet**, wenn man 5 Th. Phenylschwefelsäure mit 3 Th. Jodamyl so lange auf 130° erhitzt, bis alles Jod ausgetreten ist, und den zurückbleibenden orangegelben Syrup mit verdünnten Lösungen von Alkalien mischt. Der Farbstoff ist der Rosolsäure ähnlich; seine Lösung gleicht einer Lösung von Anilinroth, wird auf Zusatz von Säuren gelb.

Päonin, Corallin. Ist ein rother Farbstoff, dessen Darstellung **Guinon-Marnas** und **Bonnet** in Lyon für Frankreich 1862 patentirt worden ist. Die Patentträger erhitzen ein Gemisch von 10 Th. Phenylalkohol, 4 bis 8 Th. Oxalsäure und 3 bis 6 Th. Schwefelsäure, bis sich der Farbstoff gehörig gebildet hat; sie erkennen diese Bildung an Farbe und Klebrigkeit des Gemisches und waschen es dann mit kochendem Wasser aus. Es bleibt eine cantharidengrüne pechartige Masse zurück, die sich nach dem Austrocknen pulvern läßt. Darauf bringen sie 1 Th. dieser Masse mit 2½ Th. käuflichem Ammoniak zusammen in einen **Papin**'schen Topf, erhitzen darin das Gemenge 3 Stunden lang auf höchstens 150° und fällen aus der erhaltenen Lösung den Farbstoff mit Säuren.

Das Päonin ist ein dunkelrothes Pulver, färbt Seide, Wolle und andere Faserstoffe roth und die damit gefärbten Stoffe ändern ihre Farbe nicht, wenn sie mit Thon oder Seife gewalkt werden.

Azulin, Azurin. Ist ein blauer Farbstoff, dessen Darstellung gleichfalls **Guinon-Marnas** und **Bonnet** in Lyon sich 1862 für Frankreich patentiren ließen. Sie erhitzen ein Gemenge von 5 Th. Päonin und 6 bis 8 Th. Anilin einige Stunden nahe zum Sieden, waschen die gebildete blaue Masse nach einander mit Steinkohlentheeröl, ätzenden Alkalien, dann mit angesäuertem kochendem Wasser und trocknen sie schließlich. Seine Lösung in Weingeist oder Holzgeist ist direct zum Färben zu verwenden; die damit gefärbte Wolle oder Seide ist schön blau, bleibt auch bei künstlichem Licht blau; die Farbe ist sehr beständig.

Xanthophylensäure. Ist ein gelber Farbstoff, den F. Fol 1862 in folgender Weise darstellte: Man erhitzt in einem eisernen Kessel ein Gemenge von 5 Th. Phenylalkohol und 3 Th. trockner fein gepulverter Arsensäure unter öfterem Umrühren erst 12 Stunden lang auf 100°, dann noch 6 Stunden lang auf 125°, kocht die sich anfangs aufblähende, später wieder zusammensinkende teigige Masse erst mit 10 Th. Essigsäure (1,05 spec. Gew.), dann den ungelöst gebliebenen Rückstand nochmals mit 2 Th. Essigsäure aus, mischt die filtrirte Essigsäurelösung mit 12 Th. Wasser und scheidet aus der Mischung durch Sättigen derselben mit Kochsalz den Farbstoff in Flocken aus. Werden diese gesammelt, nochmals in Wasser gelöst und aus der Lösung wieder mit Kochsalz niedergeschlagen, so ist der Farbstoff für seine Verwendung in der Färberei hinreichend rein. Soll er aber ganz rein sein, so kocht man ihn mit 2 Th. kohlensaurem Baryt in Wasser, sättigt die kochend heiß filtrirte Lösung von xanthophylensaurem Baryt genau mit Schwefelsäure und scheidet aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung durch Sättigen derselben mit Kochsalz die reine Xanthophylensäure aus.

Xanthophylensäure bildet lebhaft glänzende, gelbe Blättchen, löst sich in kaltem Wasser mit goldgelber Farbe, noch leichter in kochendem Wasser, in Weingeist, Holzgeist, Aether. Ist in Benzol unlöslich, in allen Säuren unzersetzt löslich. Sie löst sich in Lösungen von Alkalien und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe und diese Lösungen färben Seide und Wolle vom dunkelsten Roth bis zum hellsten Rosa. Ihre Lösungen in Wasser und Weingeist dagegen färben Seide und Wolle ohne Beihülfe von Mordants gelb. Die damit erzeugten rothen und gelben Farben auf den Zeugen widerstehen der Seife gut; erstere gewinnen dadurch an Lebhaftigkeit.

Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Trinitrocarbolsäure. Ist 1788 von Hausmann entdeckt. Sie entsteht nicht nur beim Einwirken von concentrirter Salpetersäure auf Phenylalkohol, sondern auch beim Einwirken derselben auf Anilin, Indigo, Aloe, Benzoeharz, Botanybayharz (Xanthorhoea hastilis), Seide u. a. Stoffe und ist in den meisten Fällen wohl ein secundäres Zersetzungsproduct dieser Stoffe, indem erst andere Nitroverbindungen entstehen, die durch weitere Einwirkung der Salpetersäure schließlich in Pikrinsäure übergeben.

Die Pikrinsäure wird im Großen meistens nicht aus reinem Phenylalkohol dargestellt, sondern aus dem zwischen 150 bis 200° siedenden, an Phenylalkohol und Anilin reichen Steinkohlentheeröl. Man trägt dieses allmälig in etwa gleichviel erwärmte concentrirte Salpetersäure, erhitzt das Gemenge nach Beendigung der eintretenden Reaction zum Sieden, bis sich keine rothen Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entwickeln, verdampft es schließlich im Wasserbade zur Syrupsconsistenz und sammelt die bei seinem Erkalten sich krystallinisch ausscheidende rohe Pikrinsäure. Sie wird mit kaltem Wasser abgewaschen, in kochendem Wasser gelöst und nachdem aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure etwas Harz abgeschieden ist, wird sie filtrirt und zum Auskrystallisiren der Pikrinsäure stehen gelassen. Die so erhaltene Pikrinsäure wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser fast rein erhalten.

Nach dieser Methode bleiben der Pikrinsäure stets kleine Mengen von Zersetzungsproducten der im Steinkohlentheeröl neben Phenylalkohol und Anilin enthaltenen Kohlenwasserstoffe beigemischt. Vortheilhafter zur Gewinnung reiner Pikrinsäure stellt man daher erst aus dem bei 150 bis 200° siedenden Steinkohlentheeröl Phenylalkohol dar (S. 711) und behandelt diesen mit Salpetersäure. Nach Perra brauchen 100 Th. Phenylalkohol nur mit 6 Th. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. behandelt zu werden, um 90 bis 100 Th. reine Pikrinsäure zu liefern; und ist das auch weniger, als man beim Verarbeiten sämmtlichen Theeröls erhalten würde, so ist doch das Product reiner und mit weniger Salpetersäure dargestellt.

Um aus Indigo Pikrinsäure darzustellen, wird er gröblich gepulvert nach und nach in 8 bis 10 Th. concentrirte Salpetersäure eingetragen, das Gemenge nach beendetem Aufschäumen unter Zusatz von noch etwas Salpetersäure langsam zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, als sich noch rothe Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln. Die gelbe, dicke Lösung scheidet beim Erkalten unreine Pikrinsäure aus. Die davon getrennte Mutterlauge aber giebt mit Wasser vermischt eine harzartige Masse, deren Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten noch mehr Pikrinsäure abscheidet. 4 Th. Indigo sollen 1 Th. Pikrinsäure geben.

Am vortheilhaftesten wird Pikrinsäure aus dem von Stenhouse dazu empfohlenen Botanybayharz (Yellow gum, von Xanthorhoea hastilis) mit Salpetersäure dargestellt. Man bringt nach Lea 150 Grm. dieses Harzes mit 500 Grm. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. in eine Retorte, setzt beim Beginn der Reaction 750 Grm. heißes Wasser zu und erhitzt das Gemenge erst gelinde, dann später stärker, bis es etwa zur Hälfte seines ursprünglichen Volums eingedampft ist. Es wird dann wieder mit etwas Salpetersäure gemischt, gekocht und endlich verdampft, bis es den Raum von etwa 150 Grm. Wasser einnimmt. Nach dem Erkalten der eingedampften Lösung krystallisirt die Pikrinsäure aus. 100 Th. Harz geben nach Bolley 15 bis 26 Th. Pikrinsäure.

Zur Reinigung der rohen Pikrinsäure wird sie in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Kali, kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natron oder Ammoniak neutralisirt, das nach dem Erkalten der Lösung auskrystallisirende Salz durch Umkrystallisiren gereinigt und aus der kochenden wäßrigen oder weingeistigen Lösung des Salzes durch Zusatz von Säuren reine Pikrinsäure gefällt.

Pikrinsäure bildet hellgelbe, glänzende, bitterschmeckende rhombische Blättchen, die bei langsamem Erhitzen schmelzen und unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen aber verpuffen. Sie ist in Wasser, leichter noch in Weingeist, Aether, auch in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und selbst in heißem Königswasser unzersetzt löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_2(NO_4)_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$; sie ist eine Trinitroverbindung, Trinitrophenylalkohol, auch eine ein-

basische Säure, da sie nur eine Reihe von Salzen, neutrale pikrinsaure Salze bildet, die alle gelb und krystallinisch sind und beim Erhitzen verpuffen. Pikrinsäure geht mit vielen Kohlenwasserstoffen Verbindungen ein, von denen mehrere eine prächtige dunkelrothe Farbe besitzen.

Oxydirend wirkende Substanzen verändern Pikrinsäure kaum, durch reducirend wirkende wird sie aber zersetzt. Wirkt Schwefelwasserstoff auf die mit Ammoniak neutralisirte weingeistige Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Ammoniaksalz der Pikraminsäure in kleinen dunkelrothen Krystallen ab, aus deren heißer wäßriger Lösung Essigsäure die Pikraminsäure abscheidet. Wird Pikrinsäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, die Lösung mit Weingeist vermischt und das Filtrat mit saurem kohlensaurem Kali erhitzt, so bildet sich eine violette Lösung, die auf Zusatz von Alkali blau wird, aber wenig beständig ist. Wird Pikrinsäurelösung mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium gemischt, so wird die Mischung roth und enthält nach Hlasiwetz das Kalisalz der Isopurpursäure. Läßt man ferner nach Roussin auf 1 Th. Pikrinsäure 5 Th. Zinn und 15 Th. Salzsäure einwirken, so scheiden sich aus der erkaltenden Lösung farblose Krystalle aus, die nach Lehmann eine Verbindung von salzsaurem Pikramin mit Zinnchlorür sind und mit verschiedenen Oxydationsmitteln eine schöne blaue Lösung geben.

Reine Pikrinsäure besitzt die erwähnten Eigenschaften. Eine häufig vorkommende Verunreinigung mit harzartigen Stoffen ist daran zu erkennen, daß diese sich aus der heißen wäßrigen Pikrinsäurelösung auf Zusatz von $^1/_{2000}$ ihres Gewichts Schwefelsäure abscheiden. Einen Gehalt an Oxalsäure lehrt ein Blick durch die Loupe kennen, denn diese krystallisirt in rhombischen Säulen, Pikrinsäure in rhombischen Blättern. Beigemischter Salpeter oder hinzugefügtes Glaubersalz bleiben ungelöst, wenn man Pikrinsäure mit Weingeist übergießt. Eine Verfälschung mit Zucker erkennt man, wenn die Lösung der Pikrinsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, dieser Auszug eingedampft und der Rückstand erhitzt wird: es tritt dann der Geruch nach verbrennendem Zucker auf.

Pikrinsäure ist ein sehr wichtiger Farbstoff geworden. Ihre Lösungen färben bei 30 bis 40° Seide und Wolle ohne Anwendung von Beizen stroh- bis maisgelb; aber sie färben Flachsfaser und Baumwolle nicht. Die gewöhnlichen Beizen, wie Salze von Thonerde, Zinn, Blei oder Eisen ändern die durch Pikrinsäure erzeugte gelbe Farbe nicht.

Oft wird zum Färben von Seide und Wolle unreine Pikrinsäurelösung verwendet. Die Darstellung einer solchen wurde sogar 1863 W. Slater in Hudderssfield für England patentirt: Man erhitzt 1 Th. zerkleinerte Häute oder Lederabfälle mit 4 Th. Salpetersäure von 1,31 spec. Gew., läßt dabei die Temperatur nicht zu hoch steigen, filtrirt nach der Einwirkung der Säure die Flüssigkeit, verdunstet sie, damit die gebildete Oxalsäure möglichst auskrystallisiren kann, und verwendet die von der Oxalsäure abgegossene und mit Wasser verdünnte Lösung direct zum Färben von Wolle und Seide. Oder man verdampft die Mutterlauge zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, setzt der Lösung Kreidepulver hinzu, um die Oxalsäure als oxalsauren Kalk zu fällen, und verwendet die geklärte Lösung von pikrinsaurem Kalk zum Färben.

3) Rosolsäure. Ist von Runge neben Brunolsäure im Steinkohlentheeröl aufgefunden; bildet sich nach ihm, wenn schweres Steinkohlentheeröl, oder nach H. Müller roher Phenylalkohol mit überschüssiger Kalkmilch vermischt eine Zeit lang an einem warmen Orte stehen; nach Smith beim Erwärmen von Kreosot (S. 752) mit Natronlauge und Braunstein; nach Jourdin beim Erwärmen von Phenylalkohol mit Natronlauge und Quecksilberoxyd, oder mit Quecksilberchlorid unter gleichzeitiger Entwicklung von Salzsäure; und nach Schützenberger und Sengenwald beim Erhitzen von Dijodphenylalkohol, der beim Einwirken von Chlorjod auf Phenylalkohol neben Salzsäure entsteht und Phenylalkohol ist, in dem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Jod substituirt sind.

Läßt man nach Tschelnitz schweres Steinkohlentheeröl mehrere Monate mit überschüssiger Kalkmilch an einem warmen Orte stehen, so bildet sich eine roth gefärbte Masse von unreinem rosol- und brunolsaurem Kalk, die gepulvert und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen bräunlichrothe Häutchen mit öligen Substanzen auf der Mischung abscheidet. Kocht man diese Häutchen mit Wasser bis zur Verflüchtignng der öligen Substanzen, wäscht sie mit Wasser und übergießt sie mit Weingeist, so lösen sich Rosol- und Brunolsäure. Mischt man nun diese weingeistige Lösung mit Kalkmilch und versetzt die vom brunolsauren Kalk abfiltrirte rosenrothe Lösung des rosolsauren Kalks mit Essigsäure, so scheidet sich Rosolsäure aus. Sie wird zu ihrer vollständigen Reinigung von Brunolsäure so oft in Kalkmilch gelöst und aus der Lösung wieder mit Essigsäure gefällt, bis sie beim Lösen keinen braunen Rückstand von Brunolsäure mehr hinterläßt. Oder es wird die etwas verdampfte Lösung des rosolsauren Kalks mit Weingeist vermischt zur Krystallisation hingestellt und das auskrystallisirte Salz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser mit Essigsäure zersetzt.

H. Müller zieht die beim Stehen eines Gemenges von rohem Phenylalkohol mit Kalk sich bildende rothe Masse mit sehr verdünnter siedender Lösung von kohlensaurem Ammoniak aus, verdunstet die carmoisinrothe Lösung fast bis zur Trockne, wobei sie sich gelblichroth färbt und eine dunkle harzartige Masse ausscheidet. Diese wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit Kalkmilch gemischt und die vom brunolsauren Kalk abfiltrirte Lösung von rosolsaurem Kalk wie oben angegeben mit Essigsäure zersetzt.

Die so gewonnene Rosolsäure wird nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen in Weingeist gelöst, die Lösung freiwillig verdunsten gelassen.

Rosolsäure ist eine dunkle oder dunkelgrüne, wie Canthariden glänzende Masse, die in dünnen Schichten schön roth und durchsichtig ist, beim Reiben ein rothes, goldglänzendes Pulver giebt, beim Erwärmen erweicht, sich nicht verflüchtigt, bei stärkerem Erhitzen schwer ver-

brennt. Sie löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Phenylalkohol, Kreosot, concentrirter Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, ist unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Wasser fällt sie aus ihrer weingeistigen Lösung in rothen Flocken.

Die Rosolsäure ist nach Smith ein Oxydationsproduct des Phenylalkohols und ihre Zusammensetzung entspricht nach ihm der Formel $C_{12}H_6O_3$ oder $C_{24}H_{12}O_6$, nach H. Müller der Formel $C_{46}H_{22}O_8$, nach Dusart der Formel $C_{12}H_6O_4$. Sie löst sich in Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden mit sehr schöner rother Farbe, aber, da diese Farbe nur bei Gegenwart überschüssiger Basen existirt, im Sonnenlicht nach und nach fahlroth und auch durch die Kohlensäure der Luft verändert wird, so finden rosolsaure Alkalisalze und rosolsaure alkalische Erden doch nur beschränkte Anwendung in der Färberei. Rosolsaure Metallsalze können zum Färben noch weniger verwendet werden, da Rosolsäurelösung durch Metalllösungen nicht gefällt werden.

4) Anilin. Es wurde zuerst 1826 von Unverdorben beim trocknen Destilliren des Indigos entdeckt und Krystallin genannt. Später fand es Runge im Steinkohlentheer und nannte es Kyanol; erst Fritzsche, der es beim Destilliren des Indigos mit Kali erhielt, gab ihm den Namen Anilin. Es bildet sich außer beim Destilliren der Steinkohlen und des Indigos direct aus Phenylalkohol, wenn er mit Ammoniak mehrere Wochen in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 300° erhitzt wird, beim Erhitzen der Anthranilsäure (S. 695) neben Kohlensäure, beim Kochen des Isatins (S. 695) mit Kalilauge, bei der trocknen Destillation der Knochen und bei der Einwirkung reducirend wirkender Substanzen, z. B. von Schwefelammonium, Salzsäure und Zink, Eisenfeile und Essigsäure, Salzsäure und Zinn, arseniger Säure und Natronlauge, Traubenzucker und Natronlauge, auf Nitrobenzol (S. 710).

Um Anilin aus Steinkohlentheer darzustellen, benutzt man seine Eigenschaft mit Säuren leicht lösliche Salze zu bilden, die sich beim Erhitzen mit starken Basen wieder unter Abscheidung von Anilin zersetzen. Vortheilhaft läßt es sich aus dem Steinkohlentheer aber nur gewinnen, wenn große Mengen desselben zu Gebote stehen. Das Anilin ist hauptsächlich im schweren Steinkohlentheeröl enthalten. Man schüttelt dieses mit concentrirter Salzsäure, trennt die nach ruhigem Stehen sich absondernde wäßrige Schicht vom aufschwimmenden Oel, schüttelt mit ihr neue Mengen von schwerem Steinkohlentheeröl, filtrirt sie endlich und destillirt sie mit überschüssigem Kalkhydrat vermischt aus einer kupfernen Blase, bis etwa die Hälfte übergegangen ist. Das milchig-trübe aussehende Destillat ist ein Gemenge der S. 709 angeführten Basen. Es wird mit Salzsäure neutralisirt, die filtrirte Lösung etwas verdampft und wieder mit überschüssigem Kalk destillirt. Darauf wird das auf dem Destillat schwimmende Oel abgenommen und so lange für sich destillirt, als das Destillat noch mit Chlorkalk eine blaue Färbung annimmt, also noch Anilin enthält. Das so gewonnene Destillat ist aber kein reines Anilin; es enthält noch außerdem Ammoniak, Piridin, Picolin, Leucolin und andere Basen. Um diese vom Anilin zu trennen, löst man das Gemenge in einer heißen weingeistigen Lösung von Oxalsäure, sammelt die sich beim Erkalten in derselben allein abscheidenden Nadeln von oxalsaurem Anilin, reinigt dieses durch Umkrystallisiren aus Wasser, destillirt es dann mit überschüssiger Kalilauge, entwässert das übergegangene Anilin durch Schütteln mit Kalihydrat und unterwirft es schließlich einer letzten Destillation.

Um aus Indigo durch Einwirkung von Kalihydrat Anilin zu gewinnen nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{4(KO)}_{\text{Kali.}} + \underbrace{6(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{4(KO\,.\,CO_2)}_{\text{Kohlensaures Kali.}} + \underbrace{H_4}_{\text{Wasserstoff.}}$$

löst man so viel Indigopulver in siedender Kalilauge, als sich zu lösen vermag, verdampft die Lösung über freiem Feuer, erhitzt den Rückstand in einer eisernen Retorte und stellt aus dem Destillat reines Anilin durch Umwandlung desselben in oxalsaures Salz u. s. w. (s. oben) dar. Das Gelingen der Darstellung hängt hauptsächlich von der Länge der Zeit ab, während welcher der Indigo mit der Kalilauge im Sieden erhalten wird. Man muß 2 Pfd. Indigo 2 bis 3 Tage lang unter steter Ersetzung des verdampften Wassers kochen und gewinnt dann etwa 18 bis 22 Proc. Anilin.

Noch vortheilhafter als aus Steinkohlentheeröl und Indigo stellt man Anilin aus Nitrobenzol dar. Leitet man nach Zinin durch die mit Ammoniak vermischte weingeistige Lösung des Nitrobenzols anhaltend Schwefelwasserstoff, so erfolgt die Bildung des Anilins nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{12}H_5(NO_4)}_{\text{Nitrobenzol.}} + \underbrace{6(HS)}_{\text{Schwefelwasserstoff.}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{S_6}_{\text{Schwefel.}}$$

und läßt man die nach einigen Tagen vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossene und filtrirte Lösung in gelinder Wärme verdunsten, so bleibt Anilin zurück. Dieser Reduction des Nitrobenzols durch Schwefelwasserstoff ist die von Béchamp empfohlene durch Essigsäure und Eisenfeile vorzuziehen. Sie erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_5(NO_4)}_{\text{Nitrobenzol.}} + \underbrace{4Fe}_{\text{Eisen.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{2(Fe_2O_3)}_{\text{Eisenoxyd.}}$$

Man bringt in eine Retorte 1 Th. Nitrobenzol, 1,2 Th. Eisenfeile und 1 Th. concentrirte Essigsäure; es beginnt schon ohne äußere Erwärmung lebhafte Einwirkung, in der Vorlage sammeln sich Anilin, essigsaures Anilin und etwas unzersetztes Nitrobenzol. Das Destillat wird in die erkaltete Retorte zurückgegeben, zur Trockne abdestillirt, und aus dem Destillat durch concentrirte Kalilauge wäßriges Anilin abgeschieden.

Noch bequemer wird Nitrobenzol reducirt, wenn man es nach Wöhler in einer Retorte unter häufigem Umschütteln einige Zeit mit einer Auflösung von arseniger Säure in concentrirter Natronlauge digerirt, wonach man das Anilin einfach abdestilliren kann, oder es nach Kremer mit 2 bis $2\frac{1}{2}$ Th. Zinkstaub und 5 Th. Wasser in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr erst gelinde, dann bis zum Sieden erhitzt, oder es nach Beilstein in einer geräumigen Retorte

und in nicht zu großer Menge mit 5 Th. granulirtem Zinn und 15 Th. concentrirter Salzsäure zusammenbringt, wodurch seine Zersetzung herbeigeführt wird nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_5(NO_4)}_{\text{Nitrobenzol.}} + \underbrace{6Sn}_{\text{Zinn.}} + \underbrace{6(ClH)}_{\text{Salzsäure.}} =$$
$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{6(SnCl)}_{\text{Zinnchlorür.}}$$

Zur Anilinbereitung aus Nitrobenzol im Großen ist nach Bohl die von Wöhler empfohlene Reductionsmethode die empfehlenswertheste; oder man verfährt in folgender Weise:

Man bringt in einen Destillationsapparat concentrirte Natronlauge mit Nitrobenzol und Traubenzucker zusammen, leitet nach einiger Zeit in die sich bedeutend erhitzende Mischung Wasserdampf unter 1,5 At. Druck und bläst dadurch das gebildete Anilin mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über. Das übergeblasene Anilin wird nochmals in den Destillirapparat zurückgebracht und wieder mit Wasserdämpfen übergeblasen, um es von den letzten Spuren Nitrobenzol zu befreien; dann scheidet man es aus dem wäßrigen Destillat durch Zusatz von Kochsalz aus.

Ist eine Reinigung des nach der einen oder anderen Methode gewonnenen Anilins überhaupt noch nöthig, so geschieht das leicht nach Persoz, de Luynes und Salvétat, wenn man trocknes Salzsäuregas in das Anilin leitet, darauf dasselbe erhitzt, $^3/_4$ Th. abdestillirt und das überdestillirte salzsaure Anilin durch Destillation mit Kalk zersetzt.

Anilin ist eine wasserhelle, meistens aber gelblich gefärbte, leicht bewegliche, ölartige, angenehm weinartig riechende, brennend gewürzhaft schmeckende Flüssigkeit von 1,02 spec. Gew. bei 16°. Es wird bei — 20° nicht fest, siedet bei 184,8°, verdampft bei jeder Temperatur, verbrennt in hoher Temperatur mit leuchtender rußender Flamme. Es löst sich wenig in Wasser (in 31 Th. Wasser nach Städeler und Arndt), aber in jeder Menge Weingeist, Holzgeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen und ist selbst ein Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Kampher und Colophonium. Es reagirt neutral.

Die Zusammensetzung des Anilins drückt die Formel $C_{12}H_7N$ aus. Das Anilin ist eine Aminbase, d. h. Ammoniak (NH_3), in dem 1 At. Wasserstoff durch ein sauerstofffreies Radical (Alkoholradical) ersetzt ist. Dieses Radical heißt Phenyl ($C_{12}H_5$), welches wenn es 1 At. H ersetzt im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Benzol (S. 710), im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Phenylalkohol (S. 711), und im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Anilin oder Phenylamin bildet. Die Zusammensetzung des Anilins drückt demnach die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ aus.

Wie alle Aminbasen verbindet sich auch Anilin mit Säuren zu Salzen. Die Anilinsalze entstehen meistens sogleich beim Zusammenbringen des Anilins mit den Säuren; es bildet sich ein Krystallbrei, der nur in heißem Wasser oder Weingeist aufgelöst zu werden braucht, um das Salz nach dem Erkalten der Lösung in gut ausgebildeten weißen, an der Luft besonders in feuchtem Zustande sich rosaroth färbenden Krystallen zu erhalten. Die Zusammensetzung der Anilinsalze entspricht denen der Ammoniaksalze:

$$\underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure.}} = \underbrace{NH_3 . HCl}_{\text{Salzsaures Ammoniak}} \text{ oder } \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Chlorammonium.}}$$

$$\underbrace{NH_2(C_{12}H_5)}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{ClH}_{\text{Salzsäure.}} =$$
$$\underbrace{NH_2(C_{12}H_5) . HCl}_{\text{Salzsaures Anilin.}} \text{ oder } \underbrace{NH_3(C_{12}H_5)Cl}_{?}$$

Und ebenso, wie sich das Radical Ammonium (NH_4) nicht aus den Ammoniaksalzen abscheiden läßt, wie diese beim Behandeln mit Basen Ammoniak liefern, während sich die Säure mit den Basen zu Salzen vereinigt, so läßt sich auch das Radical $NH_3(C_{12}H_5)$ nicht aus den Anilinsalzen durch Basen abscheiden; sie liefern beim Kochen mit Basen stets Anilin, während die Säure des Anilinsalzes mit den Basen Salze bildet.

Anilin zersetzt sich beim Einwirken von Chlor vollständig und bildet unter anderem Chloranil ($C_{12}Cl_4O_4$); beim Einwirken von Brom werden 3 seiner Wasserstoffatome durch 3 At. Brom, beim Einwirken von Jod nur 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Jod ersetzt. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit Sulfanilsäure, rauchende Schwefelsäure Bisulfanilsäure. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe in Pikrinsäure verwandelt, während verdünnte Salpetersäure es in Phenylalkohol zersetzt, in dem 1 oder 2 At. Wasserstoff durch ebenso viele Atome NO_4 ersetzt sind. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin entstehen als Endproducte Phenylalkohol, Stickstoff und Wasser nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{NO_3}_{\text{Salpetrige Säure.}} = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylalkohol.}} + \underbrace{2N}_{\text{Stickstoff.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}}$$

Als Zwischenproduct tritt dabei nach Mathiessen auch Ammoniak auf, ebenso wie solches beim Behandeln des Anilins mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder mit übermangansaurem Kali auftritt. Anders ist aber nach Grieß die Zersetzung des Anilins in seiner weingeistigen Lösung durch salpetrige Säure: Von 2 At. Anilin werden 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff ersetzt und es scheidet sich beim Mischen der Lösung mit Wasser eine gut krystallisirende schwache Base aus, die in ihrer weingeistigen Lösung wiederum mit salpetriger Säure behandelt nochmals 3 At. Wasserstoff gegen 1 At. Stickstoff vertauscht und dann eine mit der größten Heftigkeit explodirende Verbindung bildet. Die erste Verbindung läßt sich betrachten als 2 At. Anilin, in denen 3 At. H durch 1 At. N ersetzt sind; die letztere als 2 At. Anilin, in denen 6 At. H durch 2 At. N ersetzt sind:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_7\\C_{12}H_7\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Phenyldiamin.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4N\\C_{12}H_7\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Azophenyldiamin.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4N\\C_{12}H_4N\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Diazophenyldiamin.}}$$

Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan wird von Anilin gelb gefärbt. Eine Mischung von Anilin und wäßriger Chlorkalklösung färbt sich sogleich blauviolett und auf Zusatz von Säuren roth. Chromsäurelösung färbt Anilin oder Anilinsalzlösungen je nach ihrer Concentration grün, blau und schwarz, und ebenso wird Anilin mit etwas concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen wäßriger Lösung von saurem chromsaurem Kali gemengt sogleich schön violettblau gefärbt (s. Anilinviolett S. 738).

Beim Erhitzen von Anilin mit Arsensäure wird $\frac{1}{3}$ der letzteren zu arseniger Säure reducirt und es entstehen Ammoniak und Anilinroth (S. 731); ebenso bildet sich beim Einwirken von Antimonsäure auf Anilin Anilinroth. Beim Kochen einer Lösung von Anilin in Schwefelsäure mit Bleisuperoxyd wird nach Hofmann Kohlensäure entwickelt, die Lösung nimmt den Geruch der Ameisensäure an, färbt sich violett und enthält Ammoniak; nach Price bildet sich dabei je nach den Mengenverhältnissen der angewendeten Substanzen neben wenigen harzigen Stoffen eine rothe Lösung von verschieden nüancirten Farbstoffen (s. Violin, Purpurin und Roseïn S. 739).

Ebenso wie durch directe Vereinigung einiger Metallsalze mit Ammoniak Salze der Metallamide, d. h. Ammoniake in denen H durch Metall ersetzt ist $= \left.\begin{matrix}Me\\H\\H\end{matrix}\right\}N\,.\,HCl$ entstehen, so bilden sich nach Schiff beim Zusammenbringen vieler Metallsalze mit Anilin Salze der Metallanile, und zwar folgende drei Reihen:

Monometallanile: 1 At. Anilin, in dem 1 At. H durch ein einatomiges (d. h. 1 At. H gleichwerthiges) Metall ($\acute{Me}$), z. B. Zn, Cd, Sn, Cu, Hg ersetzt ist;

Dimetallanile: 2 At. Anilin, in denen 2 At. H durch ein zweiatomiges (d. h. 2 At. H gleichwerthiges) Metall (Me''), z. B. Sn ersetzt sind; und

Trimetallanile: 3 At. Anilin, in denen 3 At. H durch ein dreiatomiges (d. h. 3 At. H gleichwerthiges) Metall (Me'''), z. B. As, Sb, Bi ersetzt sind.

Die Verbindungen der Säuren mit diesen

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\acute{M}\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Mono-}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}M''\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Di-}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}M'''\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{und Trimetallanilen}}$$

sind sämmtlich farblos, gut krystallisirbar, zum Theil in Wasser löslich, bleiben an der Luft unverändert, lassen sich zum Theil unzersetzt schmelzen, sublimiren oder destilliren. In welcher Beziehung sie nach Schiff zur Bildung von Anilinroth stehen, vergl. S. 727.

Zweifach-Chlorkohlenstoff wirkt auf Anilin bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Erhitzt man aber nach Hofmann 1 Vol. des ersteren mit 3 Vol. des letzteren etwa 30 Stunden auf 170 bis 180°, so erhält man eine weiche oder feste schwärzliche Masse. Wasser entzieht derselben salzsaures Anilin und salzsaures Carbotrianilin, d. h. die salzsaure Verbindung von 3 At. Anilin, in denen 4 At. Wasserstoff durch 2 At. Kohlenstoff ersetzt sind:

$$\underbrace{6\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_2Cl_4}_{\text{Zweifach-Chlorkohlenstoff.}} = \underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\,.\,HCl\right)}_{\text{Salzsaures Anilin.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\C_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3\,.\,HCl}_{\text{Salzsaures Carbotrianilin.}}$$

Der in Wasser unlösliche Theil der gebildeten schwärzlichen Masse ist in Salzsäure löslich und Alkalien fällen aus dieser Lösung schmutzig rothes, in Weingeist mit carmoisinrother Farbe lösliches amorphes Anilinroth (S. 729).

Wird 1 At. Anilin mit einem Atom der Brom- oder Jodverbindung eines Alkoholradicals, z. B. mit Bromäthyl, einige Stunden erwärmt, so wird 1 At. Wasserstoff des Anilins durch das Radical Aethyl ersetzt, während sich der austretende Wasserstoff mit Brom zu Bromwasserstoff, und dieser mit dem gebildeten Aethylanilin zu bromwasserstoffsaurem Aethylanilin verbindet:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}}_{\text{Bromäthyl.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N\,.\,HBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethyl-Anilin.}}$$

Beim Erhitzen dieses bromwasserstoffsauren Aethylanilins mit Kalilauge destillirt Aethylanilin, eine Imidbase, als Oel über, während Bromkalium und Wasser zurückbleiben:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N\,.\,HBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethyl-Anilin.}} + \underbrace{(KO)}_{\text{Kali.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethyl-Anilin.}} + \underbrace{KBr}_{\text{Bromkalium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}}$$

Wird aber 1 At. Anilin mit 2 At. Bromäthyl erhitzt, so bilden sich bromwasserstoffsaures Biäthylamin und Bromwasserstoff:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}\right)}_{\text{Bromäthyl.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N\,.\,HBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Biäthyl-Anilin.}} + \underbrace{HBr}_{\text{Bromwasserstoff.}}$$

Und wie aus dem bromwasserstoffsauren Aethylanilin das Aethylanilin, so läßt sich aus dem bromwasserstoffsauren Biäthylanilin das Biäthylanilin, eine Nitrilbase, gewinnen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N\,.\,HBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Biäthyl-Anilin.}} + \underbrace{KO}_{\text{Kali.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Biäthyl-Anilin.}} + \underbrace{KBr}_{\text{Bromkalium.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}}$$

Wird endlich solche Nitrilbase des Anilins, wie das Biäthylanilin noch mit 1 At. Bromäthyl erhitzt, so entsteht die Bromverbindung einer Ammoniumbase, das Brom-Triäthylphenylammonium:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Biäthyl-Anilin.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}}_{\text{Bromäthyl.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N\,.\,Br}_{\text{Bromtriäthylphenylammonium.}}$$

Beim Erhitzen des Bromtriäthylphenylammoniums mit Kalilauge entsteht jedoch die *Ammoniumbase*, das Triäthylphenylammonium, nicht; aber bei seiner Behandlung mit feuchtem Silberoxyd zersetzt es sich in Triäthylphenylammoniumoxydhydrat:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.Br}_{\text{Bromtriäthylphenyl-ammonium.}} + \underbrace{AgO}_{\text{Silberoxyd.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} =$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.O.HO}_{\text{Triäthylphenylammonium-oxydhydrat.}} + \underbrace{AgBr}_{\text{Bromsilber.}}$$

Demnach können also aus dem Anilin je nach Behandlung desselben mit den Brom- und Jodverbindungen verschiedener Alkoholradicale die verschiedensten Ammoniakbasen und die Oxydhydrate der verschiedensten Ammoniumbasen erhalten werden. Aber ebenso wie Alkoholradicale können auch sauerstoffhaltige Radicale oder *Säureradicale* in das Anilin für Wasserstoff eintreten. Ist in einem Atom Anilin 1 At. H durch das Radical einer einbasischen Säure = R' ersetzt, so ist ein *secundäres Anilid* entstanden; sind 2 At. H durch zwei Radicale einer einbasischen Säure ersetzt, so hat man ein *tertiäres Anilid*; sind sie aber durch das Radical einer zweibasischen Säure = R'' ersetzt, so ist ein *Anil* entstanden. Sind ferner in 2 At. Anilin 2 At. Wasserstoff durch das Radical einer zweibasischen Säure ersetzt, so hat man ein *Dianilid*, und sind in 3 At. Anilin 3 At. H durch das Radical einer dreibasischen Säure = R''' ersetzt, so ist ein *Trianilid* entstanden:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\R'\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Secundäres Anilid.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\R'\\R'\end{matrix}\right\}N}_{\text{Tertiäres Anilid.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\R''\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anil.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2\\R''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Dianilid.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\R'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Trianilid.}}$$

Anilide bilden sich unter Abscheidung von Wasser zum Theil bei der Destillation von Anilinsalzen oder bei Einwirkung von wasserfreien Säuren, oder von Chlorverbindungen der Säureradicale auf wasserfreies Anilin. Sie sind meistens in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich, zum Theil unzersetzt flüchtig. *Anile* bilden sich beim Erhitzen der sauren Anilinsalze unter Abscheidung von 4 At. Wasser, sieden bei hoher Temperatur, sind wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich; sie nehmen beim Einwirken von wäßrigem Ammoniak in der Wärme 2 At. Wasser auf und gehen in *Anilsäuren* über, die sich von den Typen NH_3 und H_2O_2 ableiten:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\R''\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anil.}} + 2\,(HO) = \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}}_{\text{Anilsäure.}}$$

Die Anilsäuren sind einbasische Säuren, meistens in Wasser, leichter noch in Weingeist und Aether löslich.

Anilinfarben. Es hat wohl kaum ein Fabrikationszweig in verhältnißmäßig kurzer Zeit einen so bedeutenden Aufschwung genommen, als die Fabrikation von Anilinfarben. Das Anilin ist ein sehr werthvolles Material zur Darstellung verschieden nüancirter rother, violetter, blauer und brauner Farben geworden, die bei verhältnißmäßig billigem Preise eine große Anzahl bis jetzt gebrauchter theuerer Farben an Schönheit weit übertreffen. Mit den verschiedensten Namen bezeichnet kommen diese Farben im Handel vor; und da ihre Verwendung in der Färberei und Druckerei sich rasch verbreitet hat, auch noch fortwährend zunimmt und die Anwendung früher sehr geschätzter und viel gebrauchter Farben nicht unwesentlich beschränkt, so hat schon lange Zeit der Bedarf an Anilin zur Farbenfabrikation nicht mehr mit dem im Steinkohlentheer vorkommenden Anilin gedeckt werden können; es wird schon seit längerer Zeit Anilin im großartigsten Maßstabe aus dem Benzol des Steinkohlentheers, nach seiner Umwandlung in Nitrobenzol, dargestellt.

Die Bildung von Farben mit Anilin ist zuerst von *Runge* und *Fritsche* beobachtet worden. Bald nach der Entdeckung des Anilins sah Ersterer es sich mit Chlorkalklösung blau, Letzterer mit Chromsäure violett färben. Allein die Bildung solcher Farben ist lange Zeit nur als eine Reaction auf Anilin beachtet worden. Die Isolirung von Anilinfarben datirt erst aus dem Jahre 1856, wo *Perkin* den beim Einwirken von Chromsäure auf wäßrige Anilinsalzlösungen entstehenden violetten Farbstoff darstellte, und vom Jahre 1858, wo *Hofmann* neben einer farblosen Base einen rothen Farbstoff aus dem Anilin durch Erhitzen desselben mit Zweifach-Chlorkohlenstoff (S. 721) erhielt. Schon 1859 erhielten *Beale* und *Kirkham* für England ein Patent zur Darstellung der blauen Farbe, welche *Runge* beim Einwirken von Chlorkalk auf Anilin entdeckt hatte. Alle diese Farben waren durch Einwirkung oxydirend wirkender Stoffe auf Anilin erhalten. Es war natürlich, daß man rasch die Gewinnung von Anilinfarben aus Anilin mit sehr vielen oxydirend wirkenden Stoffen versuchte; und da diese Versuche meistens mit Erfolg gekrönt waren, da z. B. *Girard* und *Delaire* in Frankreich und *Medlock* in England mit Arsensäure, *Rénard* und *Franc* mit Zinnchlorid, *Gerber* und *Keller* mit salpetersaurem Quecksilberoxydul aus Anilin rothe Farbstoffe darstellen konnten, auch die zuerst 1859 von *Verguin* in Lyon zum Färben benutzten Anilinfarben sich als sehr brauchbare Farbstoffe erwiesen, so wurde die Fabrikation der Anilinfarben bald im größten Umfange betrieben. Sie steigerte sich fortwährend und scheint auch jetzt noch bei dem ungeheuren Verbrauch von Anilinfarben immer mehr an Umfang zu gewinnen.

Keineswegs stimmen die Darstellungsmethoden für Anilinfarben überein. Es bilden sich Anilinfarben, wenn Anilin in höherer Temperatur mit reducirbaren, also oxydirend oder chlorirend wirkenden Salzen oder Metallverbindungen, z. B. mit unterchlorigsauren Salzen, Chromsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Antimon-

säure, übermangansaurem Kali, salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Quecksilberoxyd, salpetersaurem Kupferoxyd, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorid, Bleisuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd u. dgl., ferner mit Zweifachchlorkohlenstoff, Chlorelayl behandelt wird; sie bilden sich schon beim Erhitzen einiger Anilinsalze für sich u. s. w. Fast alle diese angeführten Stoffe werden in der That zur Darstellung von Anilinfarben verwendet; und je nach Wahl derselben, ihrer Menge und der Dauer ihrer Einwirkung auf Anilin entstehen verschiedene Farben, die sich in ihren Farbennüancen und ihrer Zusammensetzung, zuweilen auch bei gleichen Farbennüancen in ihrer Zusammensetzung von einander unterscheiden.

Ueber die Zersetzung, welche das Anilin bei seiner Umwandlung in Farbstoff erleidet, sowie über die chemische Constitution der Anilinfarben sind die Ansichten verschieden. Mehr oder weniger sind die Wege zur Gewinnung der Anilinfarben durch empirische Versuche gezeigt worden; nur wenige experimentelle Versuche sind unter Berücksichtigung der chemischen Beschaffenheit der auf einander wirkenden Agentien angestellt, um den Proceß der Anilinfarbenbildung zu erforschen; und da der Fabrikant meistens auf die Farbennüancen seines Präparats mehr Rücksicht, als auf dessen chemische Constitution und chemische Reinheit nimmt, so konnte auch die analytische Untersuchung der Anilinfarben nicht solche Resultate liefern, die allseitig als richtig anerkannte Schlüsse über den Proceß der Anilinfarbenbildung und die Constitution der Anilinfarben zulassen. Die wichtigsten der bisher darüber gehegten Ansichten sind in Folgendem zusammengestellt:

Die Darstellungsmethoden der Anilinfarben deuten fast alle darauf hin, daß die Umwandlung des Anilins in Anilinfarbstoffe auf einer Oxydation, beziehungsweise Wasserstoffentziehung beruhe. Dieser Ansicht schließt sich Béchamp an. Es können nach ihm aus Anilin nur Sauerstoffsalze mit reducirbarer Base oder andere direct oder indirect Sauerstoff liefernde Verbindungen Anilinroth bilden; denn stets werden sie durch das Anilin bei seinem Siedpunkt reducirt, ohne daß die Säure des Metallsalzes an seiner Metamorphose theilnimmt. Er erklärt z. B. die Bildung des Anilinroths durch Erhitzen des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxydul dahin, daß die Säure dieses Salzes mit einem Theil Anilin sich vereinigt, während ein anderer Theil Anilin durch das oxydirend wirkende Quecksilberoxydul sich in Anilinroth verwandelt; ferner die Entstehung des Anilinroths durch Erhitzen des Anilins mit Arsensäure dahin, daß sich zuerst saures arsensaures Anilin bilde, und dieses sich beim Erhitzen auf 190 bis 200° in Wasser, arsenige Säure und Anilinroth zersetze, und glaubt, daß Zinnchlorid aus Anilin nur bei Gegenwart von Wasser Anilinroth neben Salzsäure und unter Reduction zu Zinnchlorür bilde.

Béchamp's Ansicht widersprachen Persoz, Salvétat und de Luynes; sie vermochten die Bildung von Anilinroth nicht durch Oxydation zu erklären, denn bei der Darstellung des Anilinroths mit Arsensäure oder Zinnchlorid konnten sie keine Reduction dieser Agentien wahrnehmen und die Gegenwart von Wasser war zur Bildung von Anilinroth aus Anilin durch Zinnchlorid nicht nothwendig. Sie glaubten, daß das Anilinroth aus Anilin durch Umlagerung seiner Atome entstanden und procentisch wie Anilin zusammengesetzt sei.

Dagegen schließt sich Bolley im Wesentlichen Béchamp's Ansicht an. Auch Bolley hält die Bildung von Anilinroth aus Anilin durch Zinnchlorid unter Reduction des letzteren zu Zinnchlorür möglich, glaubt aber dabei das Wasser für nicht nothwendig erachten zu müssen, da ja auch andere Chlorverbindungen, z. B. Chlorkohlenstoff ganz ohne Wasser aus Anilin ein Anilinroth bilden, das dem mit Zinnchlorid bereiteten ganz gleicht. Er meint, daß im Moment der Reaction zwischen Anilin und Zinnchlorid in die gefärbte Verbindung wesentlich Chlor eintrete, da er in einem in solcher Weise bereiteten Anilinroth häufig noch Chlor antraf, ist aber auch der Ansicht, daß die Metallchloride in anderer Weise aus Anilin den Farbstoff bilden, als Metallsauerstoffsalze, obgleich beide reducirt werden. Letztere Annahme wird ihm dadurch um so wahrscheinlicher, weil ein mit Zinnchlorid bereitetes Anilinroth mehr blutrothe, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitetes mehr carmoisinrothe Nüancen zeigt und beide in ihrem Färbevermögen verschieden sind.

Gleichzeitig neben Anilinroth bildet sich aus dem Anilin unter den bekannten Verhältnissen nach Bolley Ammoniak und ein harzartiger Stoff, der sich in Weingeist mit violetter Farbe löst, aber nicht das gewöhnliche Anilinviolett sein soll. Nach Jacquelain sollen drei Körper, nämlich Anilinroth, eine violette und eine harzartige Substanz von der Farbe des Mangansuperoxydhydrats gebildet werden.

Doch alle diese Beobachtungen konnten nicht zur Erklärung der Bildung von Anilinfarben aus Anilin dienen, ehe ihre Constitution selbst nicht erkannt war. Erst 1861 lehrte diese Hofmann kennen, und zwar zunächst die Constitution des rothen Farbstoffs, des Anilinroths. Er erkannte es als das Salz einer farblosen Base, die er Rosanilin nannte. Ihre Zusammensetzung entspricht im wasserhaltigen Zustande der Formel $C_{40}H_{19}N_3 . 2HO$, im wasserfreien Zustande der Formel $C_{40}H_{19}N_3$. Sie bildet wahrscheinlich drei Reihen von Salzen, von welchen jedoch nur die mit 1 und mit 3 At. Säure bekannt sind. Die Salze mit 1 At. Säure bilden die rothen Anilinfarbstoffe; das Anilinroth ist Rosanilinsalz, zusammengesetzt nach den allgemeinen Formeln ($H\overset{'}{R}$ = 1 At. einer einbasischen, $H_2\overset{''}{R}$ = 1 At. einer zweibasischen, $H_3\overset{'''}{R}$ = 1 At. einer dreibasischen Säure):

$$C_{40}H_{19}N_3 . H\overset{'}{R}$$
$$2(C_{40}H_{19}N_3) . H_2\overset{''}{R}$$
$$3(C_{40}H_{19}N_3) . H_3\overset{'''}{R}.$$

Demnach sind die mit verschiedenen Säuren, Sauerstoffsalzen oder Metallchloriden dargestellten rothen Anilinfarbstoffe nicht identisch, sondern verschiedene Salze einer und derselben Base, also verschiedene Rosanilinsalze. Sie können auch Gemenge mehrerer Rosanilinsalze sein. Denn wenn sie, wie es oft der Fall ist, aus ihrer sauren Lösung durch Wasser, oder aus

ihrer neutralen Lösung durch Alkalisalze gefällt werden, so kann in Folge der verschiedenen Löslichkeit der Rosanilinsalze Doppelzersetzung stattfinden und es scheiden sich gemengte Rosanilinsalze aus.

Auch die Constitution des blauen Anilinfarbstoffs, des Anilinblaues, hat Hofmann 1863 kennen gelehrt. Es entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf Anilinroth (Rosanilinsalz), oder von Anilinsalz auf Rosanilin in höherer Temperatur, und ist auch das Salz einer farblosen Base, die Hofmann Triphenyl-Rosanilin nannte. Sie ist Rosanilin, in dem 3 At. Wasserstoff durch 3 At. des Radicals Phenyl ersetzt sind, entspricht in ihrer Zusammensetzung im wasserhaltigen Zustande der Formel $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3 . 2HO$, im wasserfreien der Formel $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$. Es sind nur Salze derselben mit 1 At. Säure bekannt; sie bilden die blauen Anilinfarbstoffe; das Anilinblau ist Triphenyl-Rosanilinsalz, zusammengesetzt nach den allgemeinen Formeln:

$$C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3 . HR'$$
$$2(C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3) . H_2R''$$
$$3(C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3) . H_3R'''.$$

Nach Erkennung der Zusammensetzung des rothen und blauen Anilinfarbstoffs war eine Erklärung des bei ihrer Bildung aus Anilin stattfindenden Processes möglich. Sie ist zuerst von Schiff versucht worden. Er geht von der Ansicht aus, daß der Bildung von Anilinroth diejenige eines Metallanils (S. 721) vorhergehe, und glaubt annehmen zu müssen, daß diejenigen Metallanilverbindungen, welche das Metall in einem der Reduction fähigen Verbindungszustande enthalten, in höherer Temperatur sich zersetzen und neben Anilinroth (Rosanilinsalz), Anilinsalz, Ammoniaksalz und freies Anilin unter Reduction liefern, nach folgender allgemeinen Formel (x = Säurebestandtheil; M = Metall):

$$\underbrace{20(C_{12}H_7N . Mx)}_{\text{Metallanilsalz.}} = \begin{cases} 3(C_{40}H_{19}N_3 . Hx) & = \text{Rosanilinsalz.} \\ 6(C_{12}H_7N . Hx) & = \text{Anilinsalz.} \\ 4(C_{12}H_7N) & = \text{Anilin.} \\ (NH_4x) & = \text{Ammoniumsalz.} \\ 10(M_2x) & = \text{Metalloxydulsalz.} \end{cases}$$

Auch die Bildung von Anilinroth aus Anilin durch Arsensäure erfolgt nach Schiff unter Austritt von Ammoniak und Reduction von $1/3$ der Arsensäure zu arseniger Säure.

Das beim Einwirken von Anilin auf Rosanilinsalz entstehende Anilinblau hält Schiff nicht wie Hofmann für ein Triphenyl-Rosanilinsalz. Er betrachtet es als ein Tetramin von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{40}H_{19} \\ 3(C_{12}H_5) \end{matrix}\right\} N_4$ und hält es für wahrscheinlich, daß bei seiner Bildung sich zuerst 3 At. Anilin zu Triphenylamin und Ammoniak umsetzen nach der Gleichung:

$$\underbrace{3\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Triphenylamin.}} + \underbrace{2(NH_3)}_{\text{Ammoniak.}}$$

und daß sich dann das Triphenylamin mit 1 At. Rosanilin zur Base des Anilinblaues vereinige. Uebrigens glaubt Schiff, daß auch ein energischerer Oxydationsproceß die Erzeugung von blauen Farbstoffen oder von blauen Nüancen des Anilinroths sehr begünstige.

Möglicherweise ist nach Schiff das Anilinviolett ein Phenylsubstitutionsproduct des Rosanilins.

Eine wesentlich davon verschiedene Ansicht hat aber Hofmann über die Bildung des Rosanilinsalzes gewonnen. Darnach entsteht unter den bekannten Umständen aus ganz reinem Anilin gar kein Farbstoff, sondern nur dann, wenn es gleichzeitig Toluidin enthält. Dieses Toluidin ist eine in farblosen Blättchen krystallisirende, bei 45° schmelzende, schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliche, dem Anilin homologe Base = $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. Das Benzol, welches gewöhnlich zur Darstellung von Anilin verwandt wird, ist nach Hofmann immer, auch nach sorgfältigster Reinigung, mit dem ihm homologen Kohlenwasserstoff Toluol gemengt. Aus diesem bildet sich, ganz wie das Benzol durch Salpetersäure in Nitrobenzol und dieses durch reducirende Stoffe in Anilin übergeführt wird, unter gleichen Umständen Nitrotoluol und Toluidin. Und sind auch dem verwendeten Benzol außer Toluol noch Xylol und Cumol beigemengt gewesen, so haben sich außer Anilin und Toluidin auch noch Xylidin und Cumidin gebildet; sie alle sind mit dem Anilin gemischt. Nur ein solches gemengtes Anilin, dessen Siedpunkt zwischen 180 bis 220° liegt, giebt nach Hofmann bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure sogleich eine schöne Farbe, während weder reines, bei 182° siedendes Anilin, noch reines Toluidin den Farbstoff unter gleichen Umständen geben.

Der im Anilin des Handels stets vorkommende Toluidingehalt ist für die Bildung des Rosanilinsalzes wesentlich. Es erfolgt die Bildung des Rosanilins nach der Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Toluidin.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}''H_4 \\ (C_{14}''H_6)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Rosanilin.}} + \underbrace{H_6}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Während der frei werdende Wasserstoff durch die einwirkenden Agentien oxydirt wird, verbindet sich das entstandene Rosanilin mit ihren Säuren zu Rosanilinsalz (Anilinroth).

Das Rosanilin ist demnach eine Base, die sich von 3 Typen Ammoniak ableitet, in denen 6 At. Wasserstoff durch 3 zweiatomige Alkoholradicale ersetzt sind. Die übrigen 3 typischen Wasserstoffatome können noch durch Alkoholradicale ersetzt werden, auch wenn das Rosanilin in Rosanilinsalz verwandelt ist. So treten bei der Einwirkung von Anilin (Phenylamin) auf Rosanilinsalz in höherer Temperatur für die 3 typischen Wasserstoffatome 3 At. Phenyl ein; es entsteht Triphenylrosanilinsalz (Anilinblau) unter Austritt von Ammoniak nach der Gleichung (x = Säurebestandtheil):

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C''_{12}H_4 \\ (C''_{14}H_6)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 . Hx}_{\text{Rosanilinsalz (Anilinroth).}} + \underbrace{3\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin.}} =$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C''_{12}H_4 \\ (C''_{14}H_6)_2 \\ (C_{12}H_5)_3 \end{matrix}\right\} N_3 . Hx}_{\text{Triphenylrosanilinsalz (Anilinblau).}} + \underbrace{3(NH_3)}_{\text{Ammoniak.}}$$

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Rosanilin werden die drei typischen Wasserstoffatome durch 3 At. Aethyl ersetzt; es entsteht Triäthylrosanilin (Anilinviolett).

Mit diesen Angaben Hofmann's, nach denen nur Gemenge von Anilin und Toluidin Farben liefern, stehen wiederum die in jüngster Zeit von Städeler und Arndt veröffentlichten Resultate ihrer Untersuchungen über Anilin und Toluidin im Widerspruch. Auch sie weisen darauf hin, daß Anilin durch Rectification, oder durch Umwandlung in Salze und Zerlegung derselben, nur sehr schwer ganz von Toluidin gereinigt werden könne, halten aber die Gegenwart des letzteren zur Bildung von Anilinfarben nicht für nothwendig. Denn während sich Toluidin z. B. mit Chlorkalk gar nicht, mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali etwas violett und endlich roth färbte, färbte sich ganz reines Anilin mit Chlorkalk schön violett, mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali tief indigblau, beim Erhitzen mit Zinnamalgam und Quecksilberchlorid prachtvoll roth und lieferte beim Erhitzen mit Arsensäure auf 170° viel Anilinroth.

Keineswegs stimmen demnach schon die Ansichten über Constitution und Bildung der Anilinfarben überein; aber trotzdem hat man fortgefahren, Anilinfarben im größten Maßstabe, auf die verschiedenste Weise und von verschiedenen Eigenschaften darzustellen, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

1) Anilinroth. Ist nach Hofmann, wie bereits angeführt, Rosanilinsalz, je nach den zu seiner Gewinnung verwendeten Säuren oder Salzen die Verbindung verschiedener Säuren mit dem Rosanilin. Es ist nicht immer rein, oft ein Gemenge mehrerer Rosanilinsalze, besitzt zuweilen verschiedene Eigenschaften, namentlich von einander abweichende Farbennüancen und wird darnach, sowie nach seiner Gewinnung im Handel häufig mit besonderen Namen bezeichnet.

Mit Zweifach-Chlorkohlenstoff haben nach Hofmann's Methode (S. 721) Monnet und Dury in Lyon Anilinroth im Großen mit Vortheil dargestellt. Sie erhitzen 1 Kilogr. eines Gemenges von 1 Th. wasserfreiem Zweifach-Chlorkohlenstoff und 4 Th. wasserfreiem Anilin in einem mit Blei plattirten kupfernen Kolben, oder in einem mit Blei ausgefütterten schmiedeeisernen, mit Sicherheitsventil versehenen Kessel, unter einem Druck von 6 Atmosphären mittelst Oelbades oder Dampfstromes auf 116 bis 118°, erhöhen nach einiger Zeit die Temperatur einige Minuten lang auf 170 bis 180° und nehmen dann, ehe Kolben oder Kessel erkaltet, den syrupartigen Inhalt heraus. Er erstarrt beim Erkalten zu einer festen, beim Erwärmen leicht erweichenden, schwarzen, im durchgehenden Licht roth erscheinenden Masse. Man kocht diese wiederholt mit Wasser aus, dampft die prachtvoll carmoisinrothe Lösung des Farbstoffs und der Hofmann'schen Base stark ein, fällt daraus mit neutralem weinsaurem Kali den mit wenig Base gemengten Farbstoff, wäscht diesen mit Wasser und digerirt ihn nach dem Trocknen zweimal nach einander mit Benzol, welches die Base löst und reines Anilinroth zurückläßt. Oder man übergießt den noch feuchten Niederschlag mit concentrirter wäßriger Ammoniaklösung, welche den Farbstoff löst, die beigemengte Base ungelöst läßt, kocht die farblose Lösung, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, und verwendet die nun wieder carmoisinroth gewordene Lösung direct zum Färben.

Mit wasserfreien Metallchloriden stellten zuerst 1859 Rénard und Franc in Lyon aus Anilin ein Anilinroth dar, welches sie Fuchsin oder Fuchsiacin, Persoz, de Luynes und Salvétat Fuchsinsäure nannten. Nach dem Rénard und Franc 1859 für Frankreich patentirten Verfahren wird ein Gemisch von Anilin und wasserfreiem Zinnchlorid 15 bis 20 Minuten gekocht, das erst gelb, dann röthlich und endlich schön roth werdende Gemisch noch flüssig in Wasser gegossen und das Ganze zum Sieden erhitzt. Dann wird die Flüssigkeit vom Ungelösten abfiltrirt, dieses noch einige Male mit Wasser ausgekocht und endlich aus den vereinigten Lösungen das Fuchsin durch Zusatz von Kochsalz gefällt, mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Löst man dieses Fuchsin in absolutem Weingeist und läßt die Lösung langsam verdunsten, so wird das Fuchsin in zarten, grünlichen, bronzefarbenen, cantharidenartig glänzenden Flimmern erhalten. Nach Broomann wird aber auch Fuchsin erhalten, wenn man 4 Th. Anilin mit 3 Th. trocknem wasserhaltigem Zinnchlorid so lange kocht, bis die Mischung schön roth geworden ist, sie dann nach dem Erkalten mit Wasser auskocht, die dabei gewonnene Lösung des Farbstoffs in Salzsäure mit kohlensauren Alkalien oder phosphorsaurem, essigsaurem oder weinsaurem Alkali mischt und die Mischung durch Verdampfen concentrirt: das Fuchsin scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung aus.

Mit Zinnchlorür kann man nach Lauth aus einem mit Nitrobenzol gemengten Anilin Fuchsin gewinnen. Die Substanzen wirken heftig auf einander ein, das Gemisch verdickt sich, wird dunkelbraun; unterbricht man dann die Einwirkung und kocht die Masse mit Wasser aus, so erhält man eine purpurrothe Fuchsinlösung. Nur ein Gemenge von Anilin und Nitrobenzol, nicht eins oder das andere allein, wird durch Zinnchlorür in Fuchsin verwandelt.

G. Schnitzer stellt Anilinroth mit Quecksilberchlorid dar. Nach seinen Angaben werden 1 Th. wasserfreies Anilin mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Th. Quecksilberchlorid in einem eisernen Tiegel oder einer Schale erhitzt, bis die anfangs gelbe Mischung tief dunkelroth geworden ist. Dann ist das Anilinroth unter Reduction des Quecksilberchlorids zu Quecksilberchlorür gebildet. Erschöpft man nun die dunkelrothe Masse mit Weingeist, so erhält man eine direct zum Färben verwendbare prächtig

rothe Lösung von Anilinroth, aus der Wasser das Anilinroth in rothen Blättchen ausscheidet.

Man zieht den Farbstoff aus dem rückständigen Quecksilberchlorür vollständig mit Weingeist aus, verwendet die verdünnteren Farbstoffauszüge zum Extrahiren frischer Farbmassen und führt das Quecksilberchlorür durch Behandeln mit Königswasser wieder in Quecksilberchlorid über.

Vor allen anderen Stoffen wird jetzt Arsensäure zur Darstellung von Anilinroth benutzt und das damit bereitete Präparat als Fuchsin, Magentaroth, Solferinroth in den Handel gebracht. Nach einem Medlock in London 1860 für England patentirten Verfahren wird ein Gemisch von 2 Th. Anilin mit 1 Th. wasserfreier Arsensäure einige Zeit stehen gelassen oder bis nahe auf seinen Siedpunkt erhitzt, bis es eine satte Purpurfarbe angenommen hat. Erschöpft man es mit kochendem Wasser, so erhält man eine Lösung des Anilinroths, der gebildeten arsenigen Säure und der überschüssig gewesenen Arsensäure, und es bleibt noch Anilinroth als theerartige Masse zurück, die sich in Weingeist und Holzgeist mit purpurrother Farbe löst. Solche Farbstofflösungen sind im verdünnten und concentrirten Zustande zum Färben anwendbar. — Aehnlich ist das Verfahren, welches sich Girard und Delaire 1860 für Frankreich patentiren ließen. Darnach bringt man in einen Destillirapparat 12 Th. trockne Arsensäure und 12 Th. Wasser, setzt dann unter Umrühren 10 Th. Anilin hinzu. Das Gemenge von arsensaurem Anilin wird anfangs gelinde, später auf 120°, jedoch nicht höher als 160° etwa 4 bis 5 Stunden lang erhitzt; dann ist eine unter 100° noch flüssige, harte, spröde, bronzeartig glänzende Masse entstanden. Um daraus das Arsen zu entfernen, wird das mit Arsensäure und arseniger Säure verunreinigte Rohproduct (arsensaures Rosanilin) gepulvert, mit concentrirter Salzsäure behandelt, mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge schwach übersättigt. Während arsensaures und arsenigsaures Natron in Lösung bleiben, wird der Farbstoff als salzsaures Rosanilin niedergeschlagen und nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und Trocknen rein erhalten. Oder man versetzt die wässrige Lösung des Rohproducts mit überschüssiger Kalkmilch, wodurch die Arsenverbindungen in Gestalt unlöslicher Kalksalze, aber auch das Rosanilin gefällt werden. Der Niederschlag wird dann mit verdünnter Essigsäure- oder Weinsäurelösung behandelt, in denen sich nur das Rosanilin als essigsaures oder weinsaures Rosanilin löst; diese Lösungen werden direct zum Färben verwendet. — In gleicher Weise stellen Persoz, de Luynes und Salvétat ihre Fuchsinsäure dar; nur erhitzen sie das Gemenge 7 Stunden auf 100 bis 180°.

Mit Antimonsäure stellt Smith in Glasgow Anilinroth aus salzsaurem Anilin dar. Zur Darstellung des letzteren werden 8 Vol. Anilin mit 9 Vol. Salzsäure von 1,165 spec. Gew. vermischt und die Lösung auf dem Sandbade verdampft, bis dichte weiße Dämpfe auftreten: Salzsaures Anilin bleibt nach dem Erkalten als feste, spröde, leicht zu pulvernde Masse zurück. Für die Darstellung des Anilinroths werden conische Gefäße von Steinzeug verwendet, die etwa 160 Pfd. Wasser fassen können und mit Cement in gußeiserne Gefäße von derselben Form eingesetzt sind. Diese befinden sich in einem gußeisernen Kessel, der rohes Paraffin enthält und als Oelbad dient. Auf jedem dieser Gefäße liegt ein Bleideckel, der durch einen leicht abnehmbaren Bleihelm mit einer in Wasser liegenden Bleiröhre verbunden ist. Das andere Ende dieser Röhre steht mit dem Fabrikschornstein in Verbindung, so daß alle in den Gefäßen entwickelten Dämpfe in die Röhre gesaugt und hier verdichtet werden können.

Ein solches Gefäß wird mit 50 Pfd. salzsaurem Anilin beschickt, dann in das auf 240° erhitzte Oelbad gestellt und nachdem sein Inhalt geschmolzen ist, diesem 64 Pfd. Antimonsäure in 4 Portionen getheilt zugesetzt. Jede Stunde wird ein Theil Antimonsäure zugesetzt; sie wird mit einer eisernen Stange tüchtig in das salzsaure Anilin eingerührt und das Umrühren alle 10 Minuten wiederholt. Nach 4 Stunden wird das Product mit kupfernen Löffeln ausgeschöpft. Es bildet eine dickflüssige, nach dem Erkalten spröde, bronzeglänzende Masse. Sie wird in einer Pulverisirmaschine gepulvert, mit 45 Pfd. grob gepulverter krystallisirter Soda und langsam mit 60 Pfd. Wasser vermischt, die stark aufschäumende Mischung 1 Stunde lang auf etwa 80° unter öfterem Umrühren erhitzt und darnach auf baumwollene Filter gebracht, auf denen die rohe Farbe noch einige Male mit Wasser übergossen wird, um alle Natronsalze daraus zu entfernen. Dann wird sie in kupfernen Pfannen erst mit 600 Pfd., dann der Rückstand noch mit 400 Pfd. Wasser ausgekocht; beide Abkochungen kommen heiß filtrirt in flache bleierne Krystallisirgefäße, und nach 24 Stunden werden die darin ausgeschiedenen Anilinrothkrystalle auf einem Filter gesammelt, dann getrocknet.

Es wird auch noch eine dritte Abkochung der Rohmasse mit 200 Pfd. Wasser gemacht und aus dieser sowohl als aus der vom krystallisirten Anilinroth abgegossenen Mutterlauge der Farbstoff durch Kochsalz gefällt; er dient zur Darstellung von Anilinbraun (S. 741).

Man erhält hiernach durchschnittlich 14 bis 15 Pfd., bei Anwendung eines sehr reinen Anilins etwa 12 Pfd., bei Anwendung des französischen sehr unreinen Anilins 24 bis 25 Pfd. feuchtes Anilinroth.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd stellen Gerber und Keller in Mühlhausen ein von ihnen Azaleïn genanntes Anilinroth in folgender Weise dar: 10 Th. Anilin und 7 Th. trocknes gepulvertes Quecksilbersalz werden 8 bis 9 Stunden auf 100° erhitzt, die unter Reduction von Quecksilber ohne Gasentwicklung sich bildende carminrothe Masse in siedendem Wasser, Branntwein oder Essigsäure gelöst und die Lösung zum Färben verwendet. Wird die carminrothe Masse noch flüssig vom Quecksilber getrennt und mit 150 Th. Alaunpulver unter Umrühren gemischt, so löst sie sich in Wasser ganz auf und man gewinnt eine Farbstofflösung, die Geigy und Häusler als lösliches Fuchsin bezeichnen und zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle in den verschiedensten rothen Farbennüancen empfehlen.

T. D. Perkin und ebenso A. Schlumberger lassen 10 Th. Anilin der Erstere mit 6 bis 8 Th. wasserfreiem basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul, der Letztere mit 6 Th. krystallisirtem neu-

tralem salpetersaurem Quecksilberoxydul eine Zeit lang sieden, bis die Mischung eine schöne rothe Farbe angenommen hat, und entziehen ihr den Farbstoff mit kochendem Wasser.

Mit salpetersaurem Blei gewinnen Dale und Caro in Manchester Anilinroth, indem sie es fein gepulvert mit gleichvielem Anilin bis 182° erhitzen, dann der Mischung unter Umrühren in kleinen Portionen die Hälfte des angewendeten Anilins wasserfreie Phosphorsäure zusetzen. Dabei darf die Temperatur der Mischung nicht über 193° steigen. Oder sie sättigen Anilin mit trocknem Salzsäuregas, erhitzen es im Oelbade 1 bis 1½ Stunde lang auf 193° und setzen dabei in kleinen Portionen trocknes salpetersaures Blei zu. Kochendes Wasser entzieht der in einer oder der anderen Weise gewonnenen Rohmasse den Farbstoff und dieser wird durch Kochsalz aus der heiß filtrirten Lösung abgeschieden.

Anstatt der salpetersauren Salze bedient sich Hughes in Manchester der Salpetersäure zur Darstellung von Anilinroth. Nach seinem ihm 1860 für England patentirten Verfahren mischt man in einer Glasretorte 20 Th. Anilin mit 6,5 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., erhitzt das Gemisch auf 150 bis 200° und erhält es, nachdem alles Wasser überdestillirt ist, etwa 1 Stunde lang im Sieden. Der dann gebildete dunkelrothe Syrup wird mit etwas Wasser und Sodalösung übergossen, um die freie Säure zu neutralisiren, dann mit Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos oder schwach roth erscheint. Die getrocknete Masse ist das käufliche Anilinroth. Es enthält noch ein bräunlich violettes Harz beigemengt. Um dieses daraus zu entfernen, trägt man das Anilinroth in 20 Th. siedendes Wasser, schöpft das während des Siedens an die Oberfläche steigende Harz ab, filtrirt die heiße Lösung und verwendet die sich daraus beim Erkalten ausscheidende teigartige Masse als Auflösung in Weingeist u. dgl.

Auch durch Erhitzen von Anilinsalzen für sich oder mit Anilin gemischt läßt sich Anilinroth gewinnen. G. Delvaux erhitzt ein Gemenge von 2 Th. Anilin mit 3 Th. salzsaurem Anilin und 10 Th. Sand entweder 15 Stunden auf 110 bis 120°, oder 5 bis 6 Stunden auf 150°, oder 2 bis 3 Stunden auf 180° und entzieht dem Gemenge darnach das Anilinroth mit siedendem Wasser in bekannter Weise. Auch schwefelsaures Anilin gab beim Erhitzen auf 200 bis 220° eine violettschwarze Masse, dem siedendes Wasser Anilinroth entzog. — Depouilly und Lauth in Clichy bei Paris erhielten beim Erhitzen von salpetersaurem Anilin auf 200° einen violettrothen, beim Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Anilin mit Anilin, essigsaurem oder oxalsaurem Anilin ein mehr rothes Anilinroth.

Außer mit den angeführten Stoffen wurde noch Anilinroth dargestellt von Ch. L. Smith durch Erhitzen von 2 Th. Anilin mit 1 Th. Jod oder der 1 Th. Jod entsprechenden Menge Quecksilberjodid; von Broomann durch Erhitzen des Anilins mit Titanchlorid, Zinnbromid und Zinnjodid, so daß auf 1 At. Anilin 1 At. Cl, Br oder J kommt; ferner durch Erhitzen von Anilin und Toluidin mit Eisenchlorid, Kupferchlorür, schwefelsaurem Zinn- und Quecksilberoxyd, Zinnfluorid, Quecksilberfluorid, salpetersaurem Uranoxyd u. s. w.; von Gratrix durch Erhitzen von 1 Th. Anilin mit 4 Th. Wasser und 3 Th. salpetersaurem Kupfer, oder von 5 Th. Anilin mit 4 Th. salpetersaurem Antimonoxyd oder salpetersaurem Nickeloxyd erst auf 82°, später einige Minuten lang auf 188°; von R. Smith durch Erhitzen einer Lösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Anilin, Toluidin und anderen Basen in 10 Th. Wasser mit einer Lösung von einem gleichen Atom rothem Blutlaugensalz in 10 Th. Wasser; ferner durch Einwirkung von 1 bis 3 At. Chlor auf 1 At. Anilin, Toluidin u. s. w., welche man als schwaches Chlorwasser oder als eine mit Chlor gesättigte zweiprocentige wäßrige Glaubersalzlösung (die dann saures schwefelsaures Natron, Chlornatrium und wie Chlor wirkende unterchlorige Säure enthält) auf die Basen bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden einwirken läßt; von W. Crossley durch mehrtägige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin und nachherigen Zusatz von wenig rauchender Salpetersäure; von J. M. Stark in Norwich durch 2- bis 3-stündiges Kochen einer Mischung von gleichviel Anilin, Salzsäure, rothem Blutlaugensalz und 12 Th. Wasser (Tyralin); von Fol durch Kochen des Anilins mit gepulvertem Indigo, der dadurch zu Indigweiß wird u. s. w.

Das in einer oder der anderen Weise dargestellte Anilinroth erscheint im Handel theils als dunkelrothe Lösung in Weingeist, Holzgeist, Essigsäure, Weinsäurelösung u. s. w., theils als teigartige, schwärzlichgrüne, Bronzeglanz besitzende, oder als feste, spröde, harzähnliche, metallischgrüne, schuppig krystallinische Masse, ferner als verschieden roth nüancirtes, amorphes Pulver, oder in metallisch grün glänzenden, den Flügeldecken der Canthariden ähnlich erscheinenden Blättchen, die bei durchfallendem Licht roth, in größeren Dimensionen undurchsichtig sind. Es ist wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Holzgeist, Weingeist, Essigsäure, Weinsäurelösung, gar nicht in Aether löslich; wird aus seiner wäßrigen Lösung durch viele Salze, aus seiner weingeistigen Lösung durch Aether amorph gefällt. Seine purpurrothen Lösungen (die des Azaleïns sind eigenthümlich kirschroth) verändern sich beim Aufbewahren nicht.

Die Lösungen des Anilinroths (Rosanilinsalzes) werden durch Alkalien entfärbt, weil sich das Alkali mit der Säure des Rosanilinsalzes verbindet und die farblose Base, das Rosanilin, frei wird. Säuren stellen aber die Farbe der Lösungen wieder her, weil sie mit dem freien Rosanilin wieder Salze bilden.

Das Rosanilin gewinnt man nach Hofmann beim Mischen einer kochenden wäßrigen Anilinrothlösung (am besten von essigsaurem Rosanilin) mit überschüssigem Ammoniak, zum Theil als rosenrothen Niederschlag, zum Theil aus der über dem Niederschlag stehenden farblosen Flüssigkeit bei ihrem Erkalten in farblosen Tafeln oder Nadeln, die sich bei Luftzutritt erst hellroth, später dunkelroth färben, ohne jedoch an Gewicht zuzunehmen. Sie bilden das Rosanilinhydrat, dessen Zusammensetzung bereits S. 726 angeführt ist.

Das Rosanilinhydrat verliert beim Erhitzen auf 100° Wasser und verwandelt sich in Rosanilin; über 130° zersetzt es sich in eine ölige, Anilin und wenig Toluidin

enthaltende Flüssigkeit und eine kohlige Masse. Ist wenig in Wasser, mehr in Weingeist, gar nicht in Aether löslich. Es verbindet sich mit 1, 2 und 3 At. Säuren zu Salzen (S. 726), von denen die mit 1 At. Säure Anilinroth bilden. Diese letzteren bilden sich leicht durch directe Vereinigung des Rosanilins mit den entsprechenden Säuren, beim Kochen der Ammoniaksalze dieser Säuren mit Rosanilin, oder durch wechselseitige Zersetzung eines Rosanilinsalzes mit dem Alkalisalz der betreffenden Säure. Es bildet ferner das Rosanilin beim Erhitzen mit Anilinsalzen Anilinblau (s. dieses), und beim Einwirken von Toluidin einen prachtvoll blauen Farbstoff, Rosanilin, in dem der typische Wasserstoff durch Toluyl ersetzt ist = Toluylrosanilin.

Die Anilinrothlösungen werden durch viele Mineralsäuren entfärbt, weil sich dreifach saure Rosanilinsalze bilden, die sich mit gelbbrauner Farbe lösen, oder je nach Concentration auch krystallinisch ausscheiden. Ist die Säure eine flüchtige, wie z. B. schweflige Säure, so wird die Lösung des dreifach sauren Rosanilinsalzes beim Verdunsten wieder gefärbt, weil unter Verflüchtigung der Säure ein einfach saures Salz entsteht; sie wird aber auch deshalb wieder gefärbt, weil schon Wasser das dreifach saure Salz in einfach saures Salz und freie Säure zerlegt.

Durch Reductionsmittel, z. B. durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium u. a. wird nach Hofmann aus einer Anilinrothlösung eine farblose Base, das Leucanilin, gebildet. Dieses ist krystallisirbar, enthält 2 At. Wasserstoff mehr als Rosanilin, entsprechend der Formel $C_{40}H_{21}N_3$, bildet auch farblose Salze, die durch schwache Oxydationsmittel wieder in Rosanilinsalze umgewandelt werden.

Beim Erhitzen von Anilinroth (Rosanilinsalz) mit überschüssigem Anilin bilden sich Ammoniak und

2) Anilinblau. Ist, nach Hofmann, Triphenylrosanilinsalz, die Verbindung einer farblosen Base, des Triphenylrosanilins, mit 1 At. irgend einer Säure (S. 728 ff.). Es wurde zuerst von Girard und Delaire, später von Persoz, de Luynes und Salvétat dargestellt, bildet sich, außer beim Erhitzen von Anilinroth mit überschüssigem Anilin, auch beim Erhitzen von Rosanilin mit dem Anilinsalz einer organischen Säure, oder beim Kochen des Anilins mit den Agentien, die es in Anilinroth verwandeln, wenn man einen Ueberschuß von Anilin verwendet.

Nach Girard und Delaire's für England 1861 patentirtem Verfahren zur Darstellung von Anilinblau erhitzt man ein Gemenge von gleichen Theilen Anilinroth und Anilin 5 bis 6 Stunden lang auf ziemlich genau 165°, kocht die so entstandene violette Substanz mit verdünnter Salzsäure (10 Th. käufliche Salzsäure auf 100 Th. Wasser), dann mit Wasser so lange aus, bis die Substanz rein blau erscheint. Bei kürzerer Behandlung mit der Säuremischung bleibt der Farbstoff violett; in die salzsaure Lösung gehen unverändertes Anilin und Anilinroth über und können daraus wieder gewonnen werden.

W. A. Gilbee in London ließ sich 1862 für England folgende Darstellung eines von ihm Rosanilinblau genannten Farbstoffs patentiren: Man erhitzt 1 Th. Rosanilin mit 5 Th. essigsaurem Anilin, erhält das Gemenge im Sieden, bis es blau erscheint, und gießt es dann in sehr verdünnte Schwefelsäure. Diese muß so viel Säure enthalten, als erforderlich ist, um das Anilin zu sättigen, das als essigsaures Anilin verwendet war. Die in der Säure ausgeschiedene harzige Masse wird dann abfiltrirt, wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann in 6 bis 8 Th. concentrirter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in eine große Menge Wasser gegossen, um das Rosanilinblau zu fällen.

Nach einem Verfahren, welches A. Price in London 1862 für England patentirt wurde, werden 3 Th. Anilin in Form von essigsaurem, valeriansaurem, milchsaurem, benzoesaurem, weinsaurem oder oxalsaurem Salz mit 1 Th. Fuchsin (Rosalinsalz) gemengt so lange auf 150 bis 190° erwärmt, bis die Mischung die gewünschte blaue Farbe angenommen hat. Sie wird dann nach dem Erkalten mit Wasser, nöthigenfalls mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, auch wohl der Farbstoff aus dem Rückstande mit Weingeist oder sonst einem geeigneten Lösungsmittel ausgezogen.

J. A. Schlumberger in Basel nahm 1863 für folgende Darstellungsmethode des Anilinblaues ein Patent: Man mischt 1 Th. Rosanilin mit 3 Th. Anilin und 1½ Th. Essigsäure, dann mit so vielem kohlensaurem Natron oder Aetznatron, als zur Zersetzung des essigsauren Anilins nöthig ist, und erhitzt die Mischung bei 180 bis 210°, bis sie die gewünschte blaue Farbe besitzt und durch ein Glas betrachtet ohne allen röthlichen Ton erscheint. Das so erhaltene Product wird mit starker Salzsäure gekocht, wobei der blaue Farbstoff im festen Zustande mit einem Schaumlöffel von der Flüssigkeit getrennt wird. Er wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann abgepreßt und getrocknet. Auch aus der angewendeten Salzsäure kann mit Wasser noch ein Theil Anilinblau, freilich von geringerer Qualität gefällt werden.

Durch 30-stündiges Erhitzen von 9 Th. Zinnchlorid mit 16 Th. Anilin auf 180° im zugeschmolzenen Glasrohr erhält man nach Persoz, de Luynes und Salvétat eine klebrige, schwarze Masse, die beim Auskochen mit Wasser eine dunkelgefärbte Flüssigkeit giebt, aus welcher Kochsalz einen blauen Farbstoff ausscheidet. Dieser wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen der Lösung mit Kochsalz gereinigt, dann aus seiner Lösung durch wenig Salzsäure gefällt und mit wenig salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, bis sich das Waschwasser blau färbt. Dieses als Pariser Blau (Bleu de Paris) bezeichnete Anilinblau unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Anilinblau durch seine Löslichkeit in Wasser und seine Fällbarkeit aus seiner wäßrigen Lösung durch Säuren, Alkalien und viele Salze. Ebenso sind die folgenden Anilinblausorten von den gewöhnlichen verschieden.

Mühlhauser Blau (Bleu de Mulhouse); wird von Gros-Renaud und Schäffer durch Kochen einer alkalischen Schellacklösung mit Anilinroth erhalten und am besten nach E. Kopp dargestellt, wenn man zu einer durch Kochen bereiteten Lösung von 50 Grm.

weißem Schellack und 18 Grm. krystallisirter Soda in 1 Liter Wasser 50 Grm. einer Lösung von Azaleïn (S. 732) zumischt, welche aus 125 Grm. Azaleïn, 0,5 Liter Weingeist und 0,5 Liter Wasser bereitet ist, und die Mischung eine Stunde kochen läßt. Der Farbstoff wird gleich in Lösung verwendet.

Anilinblau mit Aldehyd nach Lauth dargestellt. Man fügt reinen Essigsäure-Aldehyd zu einer Lösung von Anilinroth in Schwefelsäure, neutralisirt nach einer Stunde die Mischung mit reinem Natron und erhält erst einen blauvioletten Farbstoff, der bei länger fortdauernder Berührung mit der Flüssigkeit rein blau wird. Wie Aldehyd wirken ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch die meisten flüchtigen Oele, auch andere Aldehyde der fetten Säuren; es bildet sich neben diesem blauen Farbstoff auch Ammoniak in beträchtlicher Menge. Lauth's Anilinblau unterscheidet sich vom gewöhnlichen Anilinblau namentlich durch seine Löslichkeit in Wasser und Fällbarkeit aus seiner wäßrigen Lösung durch Kochsalz, Gerbsäure u. s. w.

Das gewöhnliche Anilinblau ist ein kaum krystallisirtes, bläulich braunes Pulver, zuweilen metallisch glänzend, ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist, Holzgeist, concentrirter Essigsäure mit blauer Farbe. Ist in concentrirter Schwefelsäure löslich, wird nach Gilbee aus der Lösung durch Wasser wieder ausgeschieden; war aber die Lösung vor dem Fällen mit Wasser 25 bis 30 Minuten auf 130 bis 140° erhitzt, so scheidet Wasser aus der Lösung ein vollständig in kochendem oder schwach angesäuertem Wasser lösliches Anilinblau aus.

Die concentrirte Lösung des Anilinblaues (Triphenylrosanilinsalzes) in ammoniakhaltigem Weingeist erscheint gelblich, enthält das Ammoniaksalz der Säure, welche mit Triphenylrosanilin im Anilinblau verbunden war, und die farblose Base Triphenylrosanilin selbst gelöst. Letztere scheidet sich aus der weingeistigen Lösung auf Zusatz von Wasser als Triphenylrosanilinhydrat aus, dessen Zusammensetzung bereits S. 727 angeführt ist. Beim Erwärmen verwandelt dieses sich unter Wasserabgabe in Triphenylrosanilin, das nach Hofmann ein weißes oder grauweißes, beim Trocknen bläulich werdendes Pulver ist. Es wird beim Erhitzen auf 100° braun, schmilzt ohne Gewichtsverlust, bleibt auch beim Erkalten braun, krystallisirt nur undeutlich, löst sich leicht in Weingeist und Aether und bildet beim freiwilligen Verdunsten der Lösungen eine fast amorphe Masse. Es verbindet sich nur mit 1 At. Säure zu Salzen (S. 727), dem Anilinblau.

Durch Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Wasserstoff im Entstehungsmoment u. a. wird nach Hofmann aus einer Anilinblaulösung das Triphenylleucanilin gebildet. Dieses ist kaum krystallinisch, enthält 2 At. Wasserstoff mehr als Triphenylrosanilin, entsprechend der Formel $C_{40}H_{18}(C_{12}H_5)_3N_3$, bildet mit Säuren keine Salze und wird durch Oxydationsmittel wieder in die ursprüngliche Verbindung, das Triphenylrosanilin, übergeführt (s. Rosanilin und Leucanilin S. 734 ff.).

3) Anilinviolett. Obgleich es von allen übrigen Anilinfarbstoffen am ersten dargestellt worden ist und von allen am meisten verwendet wird, so ist doch seine Bildung und chemische Natur am wenigsten bekannt. Im Jahre 1856 stellte zuerst Perkin in Greenford Green bei Harrow den violetten Farbstoff dar, der sich beim Einwirken von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Anilin bildete, benutzte ihn zum Färben, hielt aber seine Bereitung 2 Jahre lang geheim. Erst 1859 wurde das Anilinviolett von Monnet und Dury, dann von Poirier und Chapal Sohn in Frankreich, und von da an auch von Anderen dargestellt; auch wurde vielfach versucht, anstatt mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure, Chlor, Chlorkalk, Kupferchlorid aus Anilin einen violetten Farbstoff zu gewinnen, und von allen diesen Substanzen hat sich die Verwendung des Chlorkalks der des sauren chromsauren Kalis gegenüber am besten zu behaupten gewußt.

Zur Darstellung von Anilinviolett löst man nach Perkin schwefelsaures Anilin oder die schwefelsauren Salze der mit dem Anilin homologen Basen Toluidin, Xylidin, Cumidin in kaltem Wasser, setzt dazu eine Lösung von saurem chromsaurem Kali, welche Kali genug enthält, um die Schwefelsäure der schwefelsauren Basen in neutrales schwefelsaures Kali verwandeln zu können, läßt das Gemisch 10 bis 12 Stunden stehen und sammelt dann das darin abgeschiedene schwarze Pulver. Dieses wird mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet, durch Digestion mit leichtem Theeröl von einem darin löslichen braunen Körper befreit und nun hinterher mit Holzgeist ausgezogen, der das gebildete Anilinviolett auflöst; es bleibt beim Verdunsten der Lösung zurück und erscheint im Handel als Anilinpurpur, Tyrischer Purpur, Indisin, Anileïn, auch Mauve dye (Malvenfarbe).

C. G. Williams verwendet in gleicher Weise statt des chromsauren Salzes übermangansaures Kali und gewinnt neben dem niederfallenden violetten noch einen gelöst bleibenden Farbstoff, der namentlich Seide carmoisin- und scharlachroth färbt.

Nach A. Schlumberger wird in der Fabrik von J. J. Müller u. Comp. in Basel in folgender Weise Anilinviolett gewonnen: In einer 400 Liter fassenden Kufe werden 4 Kilogrm. Anilin mit 2 Kilogrm. 120 Grm. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. und 40 Liter Wasser bis zur Lösung des Anilins erhitzt; dann fügt man der abgekühlten Lösung in schwachem Strahl einfließend eine Lösung von 6 Kilogr. 360 Grm. saurem chromsaurem Kali in 40 Liter Wasser zu, und rührt die sich trübende Mischung zuweilen um. Nach 2 Tagen füllt man die Kufe ganz mit heißem Wasser, gießt darauf vom abgesetzten Niederschlag das Wasser ab, wäscht ihn noch 3 bis 4 Male in gleicher Weise mit Wasser, dann noch auf einem Filter erst mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1,04 spec. Gew.), zuletzt mit reinem Wasser, bis das Waschwasser nur noch schwach gelblich erscheint. Der Niederschlag wird dann wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis dieses keinen Farbstoff mehr löst; oder er wird getrocknet mit Weingeist extrahirt. Aus den gefärbten Lösungen wird durch Natronlauge

ein teigartiges Anilinviolett gefällt; es wird mit Wasser abgewaschen, mit $^1/_{20}$ seines Gewichts Essigsäure angerührt in einer Kufe mit Wasser gekocht, aus der filtrirten Lösung wieder mit Natron gefällt und dann nach dem Abwaschen getrocknet.

Die Ausbeute an Farbstoff ist im Sommer geringer als im Winter, weil sich die gemischten Lösungen im Winter schneller abkühlen als im Sommer, dabei zwar die Reaction langsamer erfolgt, aber der Farbstoff nicht verbrennt. Durchschnittlich werden 70 Proc. teigartiges = 7 Proc. vollständig lösliches Anilinviolett vom angewendeten Anilin gewonnen.

Depouilly und Lauth in Clichy bei Paris stellen Anilinviolett mit Chlorkalk dar. Nach dem ihnen 1860 für Frankreich patentirten Verfahren wird zur Lösung eines Anilinsalzes so lange Chlorkalklösung gesetzt, als noch reiner Farbstoff gefällt wird. Dieser wird abfiltrirt, mit schwach angesäuertem, dann mit reinem Wasser gewaschen, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und aus dieser Lösung wieder mit vielem Wasser gefällt.

Dale und Caro in Manchester bereiten Anilinviolett mit Kupferchlorid. Sie erhitzen ein Gemisch von 1 At. Anilin und 6 At. Kupferchlorid, das vom 30-fachen Gewicht des angewendeten Anilins Wasser gelöst ist, filtriren den entstandenen schwarzen oder dunkelvioletten Niederschlag ab, waschen ihn zur Entfernung unzersetzten Kupfersalzes mit Wasser, kochen ihn darauf mit Wasser aus und fällen aus der Lösung den Farbstoff mit Alkali oder kohlensaurem Alkali aus.

Price in London stellt verschieden nüancirtes Anilinviolett mit Bleisuperoxyd dar. Wird 1 Th. Anilin mit 1 Th. Schwefelsäure (1,85 spec. Gew.) und 20 Th. Wasser in einer Destillirblase auf beinahe 100° erhitzt, dann dem Gemenge 1,4 Th. Bleisuperoxyd zugesetzt und das Ganze einige Zeit gekocht, so erhält man eine dunkelrothe Lösung von Farbstoff, Harz und unzersetztem schwefelsaurem Anilin. Man destillirt sie mit überschüssiger Natronlauge, um das Anilin daraus zu entfernen, sammelt den abgeschiedenen unreinen Farbstoff, kocht ihn mit schwach weinsäurehaltigem Wasser, verdunstet die filtrirte Farbstofflösung ziemlich stark und fällt daraus mit einem geringen Ueberschuß von Natronhydrat den von Price Violin genannten Farbstoff. Verwendet man auf die gleiche Menge Anilin nur halb so viel Schwefelsäure, Wasser und Bleisuperoxyd, so bildet sich unter gleichen Umständen ein purpurfarbiger Farbstoff, Purpurin; und verwendet man auf die gleiche Menge Anilin halb so viel Schwefelsäure, eben so viel Wasser und noch einmal so viel Bleisuperoxyd, so bildet sich ein mehr rother Farbstoff, Roseïn.

Hofmann stellte auch aus Rosanilin Anilinviolett dar. Er erhitzte 1 Th. desselben mit 2 Th. Jodäthyl und 2 Th. starkem Holzgeist oder Weingeist in Glasröhren eingeschlossen 3 bis 4 Stunden auf 100°, löste die syrupartig gewordene Masse in Holzgeist oder Weingeist und konnte die so gewonnene Anilinviolettlösung direct zum Färben verwenden.

Unter Berücksichtigung vorstehender Bereitungsmethoden des Anilinvioletts darf man wohl schließen, daß das im Handel vorkommende Präparat nicht immer gleich zusammengesetzt ist. Da die Anilinviolettbildung ebenso beim Einwirken oxydirend wirkender Stoffe auf Anilin wie die des Anilinroths und Anilinblaues erfolgt, so ist es wahrscheinlich, daß viele Anilinviolette des Handels Gemenge von Anilinroth und Anilinblau sind. Bei Einwirkung hinreichender Mengen oxydirender Substanzen auf Anilin entsteht Rosanilinsalz (Anilinroth); bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf größere Mengen Anilin entsteht neben Ammoniak Triphenylrosanilinsalz (Anilinblau); bei dazwischen liegenden Mengenverhältnissen der auf einander wirkenden Substanzen kann daher wohl ein Gemenge beider Salze, also ein violetter Farbstoff entstehen. Dafür spricht, daß nach Béchamp und Bolley bei Darstellung von Anilinroth sich gleichzeitig auch violette Farbstoffe bilden, daß ferner Eigenschaften und Zusammensetzung des Anilinvioletts von mehreren Chemikern verschieden gefunden sind. Vor Allem müßte nun seine chemische Constitution festgestellt sein, um seine Bildung aus Anilin erklären zu können; doch haben darauf bezügliche Untersuchungen noch nicht Resultate ergeben, welche zu allgemein als richtig anerkannten Schlüssen berechtigten.

Perkin hält das von ihm Anilinpurpur bezeichnete Anilinviolett (S. 738) für schwefelsaures Mauveïn = $C_{54}H_{24}N_4 . SHO_4$, für die Verbindung der Schwefelsäure mit einer von ihm Mauveïn = $C_{54}H_{24}N_4$ genannten schwarz glitzernden Base, die sich aus der mit Kalilauge gemischten siedenden Lösung des Anilinpurpurs beim Stehen krystallinisch abscheidet, in Weingeist mit violetter Farbe löslich ist, mit Säuren grüne metallglänzende krystallisirende Salze (Mauveïnsalze) bildet, die beim Erhitzen für sich, ebenso wie mit Anilin erhitztes Mauveïn, blaue und violette Farbstoffe bildet. So wie Anilinroth ein Rosanilinsalz, Anilinblau ein Triphenylrosanilinsalz ist, so wäre Anilinviolett ein Mauveïnsalz. — Nach Hofmann gestattet die Bildung blauvioletter Lösungen beim Erhitzen von Rosanilin mit Jodverbindungen der Radicale Methyl, Aethyl, Amyl die Annahme, daß ebenso wie das Anilinblau durch Substitution von 3 At. H im Rosanilin durch 3 At. Phenyl sich bildet, auch die Bildung des Anilinvioletts durch Substitution von 3 At. H des Rosanilins durch 3 At. Metyl, Aethyl, Amyl u. s. w. erfolge, daß also nach oben angegebener Methode dargestelltes Anilinviolett ein Triäthylrosanilinsalz sei. — Nach Scheurer-Kestner entspricht die Zusammensetzung des mit saurem chromsaurem Kali oder Chlorkalk aus Anilinsalzen dargestellten Anilinvioletts der Formel $C_{40}H_{14}N_3$; es zeigt schwach basische Eigenschaften, löst sich in Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Alkalien, selbst durch Wasser wieder gefällt. Es wäre demnach kein Salz einer Base, sondern die Base selbst.

Jedenfalls ist das Anilinviolett des Handels verschieden zusammengesetzt und je nach seiner Darstellung auch wohl verschieden aus Anilin gebildet. Es kommt als Lösung, brauner Teig, schwarzes amorphes Pulver, auch körnig krystallinisch in vielen Nüancen vor; ist in Wasser weniger als Anilinroth löslich, in Holzgeist, Weingeist, Aceton, Essigsäure, Weinsäurelösung löslich und bleibt beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung als grüne glänzende Masse zurück. Seine Lösung wird durch concentrirte Salz- oder Schwefelsäure vorüber-

gehend blau gefärbt, durch Chlor und Salpetersäure entfärbt, durch Reductionsmittel aber wieder violett gefärbt. Nach Scheurer-Kestner erzeugen Reductionsmittel, z. B. Zinn oder Schwefelwasserstoff aus dem Anilinviolett einen gelben und einen farblosen Körper, die beide beim Kochen mit Anilin wieder in Anilinviolett, durch Oxydationsmittel aber in eine rothe Substanz übergeführt werden, welche letztere durch Anilin keine Veränderung mehr erleidet. Hofmann's Anilinviolett liefert beim Kochen mit Alkalien die Base (Triäthylrosanilin), Perkin's Anilinviolett unter gleichen Umständen Mauveïn.

Anilinbraun. Wird von R. Smith aus dem Anilinroth gewonnen, welches er aus den Mutterlaugen des mit Antimonsäure erzeugten krystallisirten Anilinroths mit Kochsalz fällt (S. 732). 1 Th. salzsaures Anilin wird geschmolzen, dann mit 1,5 Th. dieses Anilinroths gemengt und das Gemenge auf dem Sandbade bis zum Entstehen der braunen Farbe erhitzt. Das Product wird mit 2 Th. krystallisirter Soda und 50 Th. heißem Wasser gemischt, gut umgerührt, die Salzlösung abgegossen und das Braun mehrere Male mit Wasser gewaschen. Es bildet nach dem Trocknen eine schwarzbraune theerartige Masse. 1 Th. derselben wird in 8 Th. Weingeist gelöst, die Lösung mit 12 Th. Wasser vermischt, die Mischung nach dem Absetzen direct zum Braunfärben verwendet.

Anilingelb (Chrysanilin). Ist von Nicholson aus einem bei der Darstellung von Anilinroth stets auftretenden schwach basischen Harz dargestellt. Wird der nach Extraction des Anilinroths bleibende Rückstand einige Zeit einem Dampfstrome ausgesetzt, so geht ein Theil des Chrysanilins in Lösung; es wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure als schwer lösliches salpetersaures Chrysanilin abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren desselben fällt Ammoniak aus seiner Lösung reines Chrysanilin.

Chrysanilin ist ein feines gelbes, dem frisch gefällten chromsauren Bleioxyd ähnliches amorphes Pulver, das kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist. Seine Zusammensetzung drückt Hofmann durch die Formel $C_{40}H_{17}N_3$ aus, wonach es sich nur im Wasserstoffgehalt von Rosanilin und Leucanilin unterscheidet:

Chrysanilin $C_{40}H_{17}N_3$.
Rosanilin $C_{40}H_{19}N_3$.
Leucanilin $C_{40}H_{21}N_3$.

Es ist eine Base, die mit Säuren zwei Reihen von Salzen bildet, z. B. einfach und zweifach salzsaures Chrysanilin $= C_{40}H_{17}N_3 . HCl$ und $C_{40}H_{17}N_3 . 2(HCl)$. Die meisten Chrysanilinsalze sind gut krystallisirbar. Salpetersaures Chrysanilin ist so schwer löslich in Wasser, daß es aus einer Lösung des leichter in Wasser löslichen essigsauren oder salzsauren Chrysanilins durch Salpetersäure als krystallinischer orangerother Niederschlag sogleich ausgeschieden wird. Sowohl Chrysanilin als seine Salze färben Seide und Wolle glänzend goldgelb.

Zerreibt man nach Hofmann Anilin mit 2 Th. antimonsaurem oder zinnsaurem Alkali zu einem dünnen Brei und übersättigt dann mit Salzsäure, so entsteht ein scharlachrother, in Aether-Weingeist löslicher Farbstoff, dessen salzsaures Salz aus Aether in canthariden-glänzenden Blättchen krystallisirt und aus dem durch Alkalien ein intensiv gelbes flockiges Anilingelb abgeschieden wird, das Seide und Wolle haltbar gelb färbt.

Anilingrün (Emeraldin). Bildet sich direct auf den Geweben, wenn sie nach Crace Calvert, Lowe und Clift mit einer Lösung von 8 Loth chlorsaurem Kali in 10 Pfd. Wasser getränkt, dann nach dem Trocknen mit einer Lösung von weinsaurem oder salzsaurem Anilin (1 Proc. Anilin enthaltend) bedruckt und darauf 12 Stunden lang in einem Local aufbewahrt werden, worin eine erhöhte Temperatur und ein bestimmter Feuchtigkeitsgrad unterhalten wird. Es bildet sich ferner, wenn man 1 Pfd. chlorsaures Kali in 60 Pfd. Stärkmehlkleister löst, die Lösung mit 3 Pfd. einer Lösung von weinsaurem oder salzsaurem Anilin (1 Pfd. Anilin enthaltend) mischt und mit dieser Mischung die Gewebe bedruckt.

Werden mit Emeraldin gefärbte Gewebe durch Lösungen von 2 Lth. Natronhydrat oder 8 Lth. Marseiller Seife oder 2 Lth. sauren chromsauren Kalis in 10 Pfd. Wasser gezogen, so färben sie sich blau. Calvert, Lowe und Clift nennen den so gebildeten blauen Farbstoff Azurin. Beide Farbstoffe, Emeraldin und Azurin, deren chemische Natur nicht bekannt ist, färben Baumwolle ohne Beize.

Anilinschwarz. Im Januar 1863 nahm Lightfoot zu Aerington für Frankreich ein Patent für eine schwarze, zum Drucken und Färben auf Baumwolle geeignete Anilinfarbe, welche seitdem als Anilinschwarz bezeichnet ist.

Nach seinem Verfahren wird gedruckt oder gefärbt mit einer Mischung von:

Chlorsaurem Kali	25 Grm.
Anilin	50 „
Salzsäure	50 „
Kupferchlorid (1,44 spec. Gew.)	50 „
Salmiak	25 „
Essigsäure	12 „
Stärkekleister	1 Liter.

Das gedruckte und getrocknete Zeug wird in der sogenannten Oxydationskammer zwei Tage lang der Luft ausgesetzt. Nach dieser Zeit wird der Stoff in schwach alkalischem Wasser gewaschen, wodurch das Schwarz, welches sich in der Oxydationskammer entwickelt hat, vollständig fixirt wird. Beim Aufdrucken der Substanzen existirt die schwarze Farbe noch nicht, sie bildet sich erst in Berührung mit dem Zeuge durch gegenseitige Einwirkung der Substanzen, welche durch die Concentrirung der Flüssigkeit und eine Erhöhung der Temperatur bedingt wird. Die Säure des Anilinsalzes bewirkt die Zersetzung des chlorsauren Kalis; zu gleicher Zeit reagirt das Kupferchlorid auf das Anilin und diese beiden vereinigten Oxydationsmittel veranlassen die Entstehung der neuen Farbe, welche vollständig unlöslich ist und so auf dem Gewebe befestigt bleibt.

Das Verfahren von Lightfoot hat jedoch seine großen Uebelstände, welche dahin geführt haben, daß man es bald wieder aufgeben mußte, nämlich:

1) Das Kupferchlorid, welches in so großen Quan-

titäten in der Farbe enthalten ist, zerstört die Stahlklingen der Druckmaschinen.

2) Die stark saure Farbe hält sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit; die Reaction tritt vor dem Druck ein, wodurch das Schwarz dann nicht mehr fixirt wird.

3) Das Gewebe wird durch das Kupferchlorid und das saure Anilinsalz stark angegriffen, wodurch häufig eine sehr bedeutende Abschwächung der vegetabilischen Faser herbeigeführt wird.

Diese Uebelstände führten zu Verbesserungen, welche Camille Köchlin einführte, er brachte das Kupferchlorid nicht mehr in die Farbe, sondern unmittelbar auf das Gewebe. Sein Verfahren besteht darin, daß er die Stoffe mit Kupfervitriol tränkte und nach dem Trocknen eine Mischung von Anilinsalz und chlorsaurem Kali aufdruckte. Nach dieser Modification konnte man das Verfahren im Großen anwenden. Aber dem Uebel wurde trotzdem nicht vollständig abgeholfen, denn die Gewebe wurden immer noch angegriffen, die Tränkung mit Kupfervitriol ist kostspielig und beim Waschen wird eine große Menge giftiger Kupfersalze in den Fluß geführt, und endlich kann man bei diesem Verfahren sehr wenig andere Farben mit dem Schwarz verbinden.

Gegen Ende des Jahres 1863 machte Cordillot in Mühlhausen ein neues Verfahren bekannt, in welchem das Kupferchlorid der Lightfoot'schen Vorschrift durch Ferridcyanammonium ersetzt wird. Die Vortheile dieser Methode sind sehr wesentlich, die Gewebe werden nicht mehr geschwächt, die Stahlklingen nicht mehr angegriffen. Man kann das Schwarz mit allen möglichen Farben, Krappfarben und Dampffarben verbinden. Aber auch dieses Verfahren ist nicht frei von Nachtheilen, nämlich:

1) Die Farbe hält sich nur sehr kurze Zeit, wahrscheinlich in Folge einer Bildung von Ferridcyananilin, einer sehr unbeständigen Verbindung.

2) Der Preis derselben ist sehr hoch, etwa das Doppelte der Lightfoot'schen Farbe.

3) Das Schwarz ist im Vergleich der Lightfoot'schen Farbe nicht sehr intensiv und spielt leicht ins Grüne.

4) Die Oxydationskammern müssen auf 40 bis 50° C. geheizt werden, um die Bildung der Farbe zu bewirken.

Nach dem neuesten Verfahren von Lauth wird mit dem Anilinsalz und dem chlorsauren Kali ein unlösliches Oxydationsmittel, welches auf dem Gewebe löslich wird, aufgedruckt, z. B. Schwefelkupfer. Das Schwefelkupfer verwandelt sich durch die Einwirkung der Chlorsäure in schwefelsaures Kupferoxyd und man arbeitet dann unter denselben Bedingungen wie beim Verfahren von Lightfoot. Diese Methode ist wenig kostspielig und die Farbe greift weder die Stahlklingen noch die Walzen an. Die Gewebe werden nicht geschwächt, wenigstens nicht mehr wie bei jedem Krappdruck. Die Farbe hält sich sehr lange Zeit und fixirt sich bei 20° C. so gut wie bei 40°; ihre Zusammensetzung gestattet, daß man sie mit fast allen übrigen Farben zusammen anwendet.

Das Anilinschwarz hat ein ganz besonderes Ansehen, es ist ein sehr tiefes Dunkel-Sammetschwarz. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, in kochendem Seifenwasser, in Alkalien und Säuren. Die letzteren machen es grün, aber Alkalien stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. Chromsaures Kali vermehrt noch die Intensität der Farbe; in sehr concentrirtem Zustande bewirkt es eine geringe Röthung. Concentrirte Chlorkalklösung erhält sich auf dieselbe Weise, schließlich macht sie die Farbe verschwinden; aber merkwürdiger Weise erscheint nach und nach die Farbe fast mit derselben Intensität wie früher wieder. Das Anilinschwarz verträgt alle Operationen der Krapprothfärberei und ist daher eine durchaus echte Farbe. (Nach Mittheilungen von Lauth, Bulletin de la Société chimique 1864, 416.)

Werthbestimmung der Anilinfarben. Die Anilinfarben werden theils in Wasser gelöst, theils in Holz- oder Weingeist gelöst zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle verwendet; für Seide und Wolle bedarf es dazu meistens keines vorhergehenden Beizens. Mit Anilinroth färben sich Seide und Wolle in allen Nüancen des Roths, ebenso Baumwolle am besten, wenn sie vorher albuminirt oder mit Oelbeize wie für Türkischrothfärberei behandelt ist. In einer weingeistigen Anilinblaulösung färben sich mit Alaun und Weinstein gebeizte Wolle und Seide am besten bei 50 bis 62° aus; Baumwolle wird erst im Sodabad, dann im Thonerdenatronbad etwa 3 Stunden gekocht, dann durch Salmiaklösung gezogen, um Thonerde frei zu machen. Um mit Anilinviolett zu färben, setzt man dessen concentrirte weingeistige Lösung einer verdünnten kochenden Weinsäure- oder Oxalsäurelösung zu, läßt das Gemisch erkalten und taucht dann Seide oder Baumwolle hinein; zum Färben von Wolle kocht man sie aber in der mit Eisenvitriol vermischten Lösung und wäscht sie darauf erst in Wasser, hinterher in Seifenwasser. Für den Zeugdruck werden die Anilinfarben mit Eiweiß oder Kleber verdickt angewendet.

Eine Prüfung und Werthbestimmung der Anilinfarben auf chemischem Wege ist schwer auszuführen, da sie immer auf eine Elementarbestimmung hinauslaufen würde. Man muß sich mit einer technischen Prüfung begnügen und deshalb, wie oben angeführt, ein Probefärben und Probedrucken vornehmen. Ersteres ist leicht; es genügt die Farbe eines Gewebes vergleichend zu prüfen. Letzteres ist schwerer; denn dabei kommen mit dem Farbstoff auch die Verunreinigungen desselben, z. B. schwarze harzige oder durch Verkohlung entstandene Stoffe auf das Zeug, welche die Schönheit der Farben theils gleich, theils erst nach einiger Zeit beeinträchtigen.

Es ist daher unerläßlich, beim Probedrucken die Zeuge ganz in derselben Weise zu bedrucken, wie es für das ganze Stück beabsichtigt wird, auch sich mit Beurtheilung der Schönheit und Reinheit der Druckfarben nicht zu sehr zu beeilen. Daß übrigens bei Werthbestimmungen von Anilinfarben auch ihre Farbennüance, Trockenheit, ihre Löslichkeit in Wasser oder Weingeist, die Farbenintensität ihrer Lösungen u. dgl. in Betracht gezogen werden muß, ist selbstverständlich.

5) Naphtalin. Es wurde von Garden 1820 im Steinkohlentheer aufgefunden, tritt häufig bei trockner Destillation organischer Körper, z. B. fetter Oele und Harze auf, wenn deren Destillationsproducte mit glühen-

den Körpern in Berührung gekommen sind, bildet sich auch beim Durchleiten der Dämpfe von Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen, Essigsäure oder des Elaylgases durch ein glühendes Porzellanrohr, und beim starken Erhitzen des in ein Glasrohr eingeschlossenen Sumpfgases.

Aus dem schweren Steinkohlentheeröl (S. 708) kann das darin enthaltene Naphtalin durch Destillation gewonnen werden, wenn man den bei 170 bis 190° überdestillirenden Theil desselben in einer gut gekühlten Vorlage sammelt; oder wenn man das schwere Steinkohlentheeröl mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, das aufschwimmende flüssige Oel von der Lösung der schwefelsauren Basen abhebt, mit Natronlauge neutralisirt und für sich destillirt, bis das specifische Gewicht des Destillats über 0,94 zu steigen beginnt. Je 4 Quart dieses Destillats werden mit 1 Pfd. Kalk gemischt, bei gelinder Wärme destillirt und das Destillat auf — 4° abgekühlt. Die in beiden Fällen sich ausscheidenden Krystalle von Naphtalin werden gesammelt, mit Weingeist abgewaschen und aus heißem Weingeist umkrystallisirt; oder sie werden durch Sublimation gereinigt. Es wird etwa ½ Pfd. rohes Naphtalin auf dem Sandbade in einer mit Fließpapier überklebten geräumigen Porzellanschale einige Stunden erhitzt, dann nach dem Erkalten das die Schale erfüllende sublimirte Naphtalin fortgenommen. Der zurückgebliebene Naphtalinkuchen, durch Bedecken mit Fließpapier von etwas gebildetem Oel befreit, liefert bei weiterem Erhitzen noch mehr reines Naphtalin.

Naphtalin bildet glänzende, weiße, rhombische Tafeln oder sechsseitige Prismen, die gewürzhaft riechen und schmecken, schwerer als Wasser sind, bei 79,2° schmelzen, bei 218° sieden, aber schon unter dem Siedpunkt unzersetzt sublimiren und beim Entzünden mit stark rußender Flamme verbrennen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heißem Wasser und kaltem Weingeist, mehr in kochendem Weingeist und leicht löslich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff.

Die Zusammensetzung des Naphtalins drückt die Formel $C_{20}H_8$ aus. Es wird als die Wasserstoffverbindung des Radicals Naphtyl $= C_{20}H_7 . H$ angesehen, ist vielleicht aber auch selbst ein Radical.

Während Chlor und Brom sich zuerst mit dem Naphtalin verbinden, dann der Reihe nach seine Wasserstoffatome ersetzen und zahlreiche neue Producte bilden, wirkt Jod selbst beim Schmelzen mit Naphtalin auf dieses nicht ein. Auch durch Salzsäure wird es nicht verändert, von warmer concentrirter Schwefelsäure aber unter Bildung von Sulfonaphtalin und zweier Sulfonaphtalinsäuren gelöst. Mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali bildet das Naphtalin die Naphtesäure ($C_{20}H_6O_8$). Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu nadelförmigen gelben Krystallen, die sich beim Erkalten der heiß zusammengegossenen weingeistigen Lösungen beider Körper ausscheiden.

Salpetersäure verwandelt das Naphtalin je nach ihrer Concentration, der Dauer ihrer Einwirkung und der dabei herrschenden Temperatur in Nitro-, Binitro- und Trinitronaphtalin, in denen 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff des Naphtalins durch 1, 2 oder 3 At. Untersalpetersäure ersetzt sind; ferner bilden sich Phtalsäure, Nitrophtalsäure und Oxalsäure. Auch Untersalpetersäure und salpetrige Säure geben mit Naphtalin Nitronaphtalin.

Nitronaphtalin bildet sich nach derselben Gleichung aus Naphtalin, wie das Nitrobenzol aus Benzol (S. 710). Zu seiner Gewinnung läßt man Naphtalin mit 6 Th. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. übergossen unter häufigem Umrühren 5 bis 6 Tage stehen, oder trägt das Naphtalin langsam in eine Mischung von gewöhnlicher und rauchender Salpetersäure von 1,43 spec. Gew. unter Abkühlung von außen ein und wäscht das entstandene Product mit Wasser. Oder man erwärmt Naphtalin mit 6 Th. roher Salpetersäure unter öfterem Umrühren im Wasserbade, bis das anfangs aufschwimmende geschmolzene Naphtalin zu Boden sinkt; dann nimmt man es aus der Säure heraus, wäscht es mit Wasser, preßt, schmilzt und filtrirt es endlich im geschmolzenen Zustande. Es bildet schwefelgelbe, zerbrechliche, sechsseitige rhombische Säulen, die bei 43° schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. Zusammensetzung nach der Formel $C_{20}H_7(NO_4)$. Beim Kochen mit Salpetersäure geht es in Binitronaphtalin über; durch Einwirkung von reducirenden Substanzen, z. B. Schwefelammonium, Eisenfeile und Essigsäure u. dgl. wird es in derselben Weise in Naphtylamin verwandelt, wie das Nitrobenzol in Anilin (S. 710).

Binitronaphtalin bildet sich auch direct aus Naphtalin nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{20}H_8}_{\text{Naphtalin.}} + \underbrace{2(NHO_6)}_{\text{Salpetersäure.}} = \underbrace{C_{20}H_6(NO_4)_2}_{\text{Binitronaphtalin.}} + \underbrace{4(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Naphtalin wird langsam in kochende Salpetersäure gebracht, so lange es sich noch löst, und das beim Erkalten der Mischung sich abscheidende Binitronaphtalin mit Wasser und Weingeist gewaschen; oder man bringt Naphtalin in kleinen Portionen unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung in 3 bis 4 Th. concentrirteste Salpetersäure, sammelt den entstehenden Krystallbrei, läßt ihn abtropfen und wäscht ihn vor dem Trocknen mit Wasser; oder man zertheilt Nitronaphtalin in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. in einem von außen abgekühlten Gefäße, wobei es sich in Binitronaphtalin verwandelt. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die bei 185° schmelzen, bei langsamem Erhitzen sublimiren, bei raschem aber explodirend sich zersetzen; sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether lösen. Zusammensetzung nach der Formel $C_{20}H_6(NO_4)_2$. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure wird daraus das Trinitronaphtalin ($C_{20}H_5(NO_4)_3$) gebildet; reducirend wirkende Substanzen verwandeln es in verschiedener Weise: Wasserstoff im Entstehungsmoment zerlegt es nach Church und Perkin in Wasser und Nitrosonaphtylin, Schwefelammonium nach Zinin in Azonaphtylamin, oder nach Wood in Ninaphtylamin.

Diese Nitroverbindungen des Naphtalins, resp. die daraus darzustellenden Präparate bieten das Material zur Gewinnung einiger Farbstoffe:

a) Aus Nitronaphtalin. Erhitzt man nach Dusart 1 Th. Nitronaphtalin mit 1 Th. in wenig Wasser gelöstem Kalihydrat (nicht Natronhydrat) und

2 Th. Kalkhydrat 10 bis 12 Stunden lang auf etwa 140° im Luftstrome, so geht das Naphtalin fast vollständig in eine Säure, die **Nitroxynaphtalinsäure**, über. Wasser entzieht der erkalteten Mischung das Kalisalz dieser Säure; sie selbst wird aus dieser Lösung durch überschüssige Schwefelsäure ausgeschieden und kann durch Waschen mit Wasser, nöthigenfalls durch Umkrystallisiren aus Essigsäure, gereinigt werden.

Die Nitroxynaphtalinsäure bildet goldgelbe, geruchlose, anfangs erfrischend, hinterher bitter schmeckende, bei 100° schmelzende, nicht flüchtige Nadeln, die in Wasser, Weingeist, Holzgeist und Essigsäure mit gelber Farbe löslich sind. Zusammensetzung: $C_{20}H_7(NO_4)O . HO$. Ist eine schwache einbasische Säure, bildet mit Basen Salze; ihre Alkalisalze sind intensiv rothgelb, ihre Salze der schweren Metalle verschieden gefärbt, jedoch nur erstere in Wasser löslich.

Die Lösungen der Nitroxynaphtalinsäure besitzen ein intensives Färbevermögen, eignen sich zum Gelbfärben. Die damit erzeugten Farben sollen aber nach Bolley nicht sehr beständig sein.

b) Aus **Binitronaphtalin**. Erhitzt man nach Roussin ein Gemisch von Binitronaphtalin und concentrirter Schwefelsäure auf 200°, wirft in kleinen Portionen gekörntes Zink oder Zinn, Quecksilber, Eisenfeile u. dgl. hinzu, so entwickelt sich bald schweflige Säure, und kocht man das Gemisch nach einer halben Stunde mit 8 bis 10 Vol. Wasser, so scheidet die filtrirte, prachtvoll violettrothe Flüssigkeit beim Erkalten eine rothe, aus mikroskopisch kleinen Krystallen bestehende Gallerte aus, die zuweilen den Gefäßen anhängt, zuweilen in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach Prüfung seiner Eigenschaften erklärte Roussin den so gewonnenen Körper für Alizarin und wie dieses zum Färben verwendbar. Allein Dumas hielt die Identität dieses Farbstoffs mit dem Alizarin aus Krapp (S. 599) für nicht hinreichend bewiesen. Roussin selbst fand bald zwischen beiden einen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Alkalilösungen; Balard und Jacquemain erkannten nach angestellten Färbeversuchen mit dem sogenannten **künstlichen** Alizarin seine Verschiedenheit vom Alizarin des Krapps, und Roussin überzeugte sich auch von der abweichenden Zusammensetzung beider Substanzen. Nun hielt Roussin das aus Binitronaphtalin erhaltene Product nur für eine dem Alizarin oder Purpurin sehr nahe stehende Substanz; Jacquemain erklärte es für einen eigenthümlichen Farbstoff. E. Kopp hat für denselben den Namen **Naphtazarin** vorgeschlagen.

Das Naphtazarin ist nach Jacquemain zum Färben verwendbar. Seine weingeistige Lösung färbt Baumwolle mit Thonerdebeize violett, mit Eisenbeize grau. Aus seinen purpurfarbenen Lösungen in Kali- oder Ammoniaklösung fällen Thonerdesalze violette Lacke.

Auch ohne gleichzeitige Anwendung von Reductionsmitteln erhält man nach J. Persoz beim Erhitzen des Binitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° unter Entwicklung von schwefliger Säure eine braunrothe Masse, die nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen darin einen dunkelvioletten Niederschlag erzeugt. Kocht man diese Mischung, so scheidet die heiß filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten den größten Theil eines Farbstoffs aus, der sublimirbar ist, sich wenig in Wasser, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, mehr in Holzgeist und Weingeist löst und in seinem Verhalten Analogie mit dem Alizarin zeigt.

Roussin hat ferner gefunden, daß das Binitronaphtalin durch wäßrige Auflösungen der Schwefelalkalien (nicht Schwefelammonium) schon in der Kälte, schneller bei 100°, in rothe, violette und blaue Farbstoffe übergeht; daß es ferner durch eine Auflösung von Zinnoxydulsalz in Kalilösung in der Kälte in einigen Stunden, bei 80° sogleich in einen violettblauen Farbstoff sich verwandelt, der sich in Holzgeist, Weingeist und Schwefelkohlenstoff löst, den Alkalien und Säuren, auch dem Lichte widersteht; endlich daß auch eine kochende concentrirte Lösung von Cyankalium mit Binitronaphtalin einen dunkelblauen, in kochendem Wasser und in Weingeist mit dunkelblauer Farbe löslichen Farbstoff giebt. Nach Tichborne erzeugt schwefelsaures Eisenoxydul mit überschüssigem Kali ein sehr schönes Roth mit Binitronaphtalin.

Die chemische Natur aller dieser Farbstoffe ist nicht bekannt.

c) Aus **Naphtylamin** (**Naphtalidin**). Es sind mehrfach mit Erfolg Versuche ausgeführt worden, wie aus dem Anilin (Phenylamin) auch aus dem Naphtylamin Farbstoffe darzustellen. Das Naphtylamin wird am besten nach der von Béchamp angegebenen Methode aus dem Nitronaphtalin durch Erhitzen mit Essigsäure und Eisen dargestellt, wie es zur Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol S. 718 angegeben ist; aber es muß die dabei erhaltene Lösung von essigsaurem Eisenoxydul und Naphtylamin zur Scheidung des letzteren noch mit Aetzkalk (nicht mit Kalkhydrat) destillirt werden.

Das Naphtylamin bildet feine weiße Nadeln oder weiße Flocken, die sich sublimiren lassen, unangenehm riechen, stark und beißend bitter schmecken, bei 50° schmelzen, bei etwa 300° destilliren. Seine Zusammensetzung drückt die Formel $\left.\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ aus. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, reagirt nicht alkalisch; bildet mit Säuren Salze, die meistens weiß, krystallinisch sind, sich an der Luft violett färben; ihre Lösungen färben Fichtenholz gelb und werden durch viele oxydirend wirkende Körper, z. B. Eisenchlorid, salpetersaures Silber, Goldchlorid u. s. w. blau oder purpurfarben gefällt (Naphtamein).

Erhitzt man bei Darstellung des Naphtylamins nach Béchamp's Methode die Mischung vor dem Zusatz von Kalk, so destillirt nach Carey Lea eine röthliche Flüssigkeit über, die durch verdünnte Säuren violett, dann beim Erhitzen dunkelpurpurblau wird und nach einiger Zeit schwarze, metallischgrün schimmernde Krystalle abscheidet. Ihre blutrothe weingeistige Lösung wird durch sehr wenig Schwefel- oder Salpetersäure scharlachroth, zuletzt purpurblau, durch heiße Salpetersäure strohgelb. Lea hält diese von ihm **Jonnaphtin** genannte Substanz zum Färben geeignet.

Wird Naphtylamin mit $^1/_3$ Th. salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd im Wasserbade erhitzt,

so wird die Mischung nach du Wildes in wenigen Minuten unter Reduction des Quecksilbersalzes, aber ohne Gasentwicklung, dunkel, klebrig, amorph. Die Masse erweicht beim Erwärmen, ist in Wasser und leichtem Steinkohlentheer unlöslich, in Holzgeist, Weingeist und Aether mit violetter Farbe löslich. Die Lösungen dieses von du Wildes Naphtylaminviolett genannten, mit dem Naphtameïn vielleicht identischen Farbstoffs färben Gewebe violett. Durch Kochen der Gewebe in Weinsäurelösung entwickelt sich ihre Farbe noch mehr, Alkalien verändern sie, ebenso die Luft.

Einen ähnlichen Farbstoff erhält man nach Scheurer-Kestner, wenn man 8 bis 10 Th. Naphtylamin mit 3 bis 4 Th. wasserfreiem Zinnchlorid einige Minuten kochen läßt, die dunkelgefärbte Masse nach dem Erkalten mit weingeisthaltigem Wasser auszieht und den filtrirten Auszug mit Soda oder Kochsalz mischt: es scheidet sich der Farbstoff aus. Er ist in kochendem Wasser löslich und färbt Wolle und Seide violettroth. Beim Kochen dieses Naphtylaminroth genannten Farbstoffs mit Naphtylamin wird er graublau.

d) Aus salzsaurem Naphtylamin wird von Roussin endlich ein rother Farbstoff dargestellt, der in der Färberei verwendbar ist. Wenn man 1 Th. Nitronaphtalin und 6 Th. rohe Salzsäure in einem Kolben mit so viel gekörntem Zinn mischt, daß dieses bis an die Oberfläche der Mischung reicht, so verschwindet beim Erhitzen der Mischung im Wasserbade das Nitronaphtalin. Gießt man die sich bläuende braune Flüssigkeit in eine Mischung von 2 Th. roher Salzsäure und 1 Th. Wasser, so liefert sie nach kurzer Zeit einen Kuchen von salzsaurem Naphtylamin, und wird dieser abgepreßt, getrocknet, in kochendem Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung eines Zinngehalts mit Schwefelnatrium versetzt und dann durch ein befeuchtetes Filter vom ausgeschiedenen Theer und Schwefelzinn befreiet, so scheidet sich salzsaures Naphtylamin beim Erkalten des Filtrats aus. Es wird ausgepreßt, bei 100° getrocknet, nöthigenfalls sublimirt, und bildet dann eine blendend weiße lockere Masse.

Beim Vermischen zweier Lösungen von salzsaurem Naphtylamin und von salpetrigsaurem Kalk entsteht nun nach Roussin ein granatrother Niederschlag. Dieser ist in Wasser unlöslich und läßt sich zum Färben von Wolle und Seide verwenden, indem man diese erst in die auf 50 bis 60° erwärmte Lösung von salzsaurem Naphtylamin, dann in die Lösung von salpetrigsaurem Kali eintaucht und darauf mit vielem Wasser wäscht. Die Farbenüancen der Zeuge variiren nach Concentration der Lösungen und ihrem Gehalt an freien Säuren von Morgenroth bis Dunkelbraunroth, und bleiben an der Luft, im Licht, in Chlor, Alkalien und schwachen Säuren unverändert.

Diesen Farbstoff haben schon Perkin und Church 1856 in gleicher Weise dargestellt und Nitrosonaphtylin genannt. Er ist jedoch nach ihren neueren Untersuchungen ein gemengtes Product, das bald hell-, bald dunkelbraun ist, und aus dessen weingeistiger Lösung sich nur dann orangerothe, metallischgrün schimmernde Krystalle abscheiden, wenn es hellbraun war. Diese Krystalle sind zusammengesetzt nach der Formel $C_{40}H_{15}N_3$; sie sind 2 At. Ammoniak, in denen 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Naphtyl, 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff ersetzt sind $= \left.\begin{matrix}(C_{20}H_7)_2\\ NH\end{matrix}\right\}N_2$. Perkin und Church nennen die Verbindung Azodinaphtyldiamin.

Nach Roussin verwandelt sich auch rohes, noch Zinnchlorür enthaltendes salzsaures Naphtylamin beim Erhitzen auf 230 bis 250° in eine glänzend schwarze Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser, mit kochendem Weingeist eine violettrothe, zum Färben brauchbare Lösung giebt.

Den Farbstoffen aus Steinkohlentheer schließt sich an das

Cyanin, Chinolinblau, Lepidinblau. Es wurde von C. G. Williams 1860 aus dem beim Erhitzen von Cinchonin (Bd. I. S. 1322) mit Kalihydrat auftretenden Destillationsproducte gewonnen und Chinolinblau genannt, weil in letzterem Gerhardt 1838 eine Base, das Chinolin, aufgefunden hatte. Hofmann erklärte später das Chinolin für identisch mit dem von Runge 1834 im Steinkohlentheer entdeckten Leucolin. Aber neben Chinolin fand Williams 1855 im Destillationsproduct des Gemenges von Cinchonin und Kalihydrat noch mehrere Basen: Im leichter flüchtigen Theil Piridin, Picolin, Lutidin und Collidin, im schwerer flüchtigen außer Chinolin die ihm homologen Basen Lepidin und Cryptidin; und da sie alle wie diejenigen zusammengesetzt waren, welche bereits im Steinkohlentheer aufgefunden waren, oder darin noch aufgefunden wurden, so hielt man sie mit diesen für identisch. Allein Williams fand 1860 zwischen den aus Cinchonin und den aus Steinkohlentheer gewonnenen schwer flüchtigen Basen den Unterschied, daß erstere beim Erhitzen mit Jodamyl und Kalihydrat einen blauen Farbstoff lieferten, letztere nicht. Demnach sind Chinolin, Lepidin und Cryptidin aus Cinchonin nicht mehr identisch mit Leucolin, Lepidin und Cryptidin aus Steinkohlen. Williams nennt auch diese isomeren Basen zur Unterscheidung

aus Steinkohlentheer:	aus Cinchonin:
Leucolin $C_{18}H_7N$	Chinolin $C_{18}H_7N$
Iridolin $C_{20}H_9N$	Lepidin $C_{20}H_9N$
Cryptidin $C_{22}H_{11}N$	Dispolin $C_{22}H_{11}N$

Von diesen Basen ist es nach Hofmann das Lepidin, welches das Cyanin bildet.

Lepidin läßt sich aus dem Destillationsproduct des mit Kalihydrat erhitzten Cinchonins erhalten, wenn man es erst mit einer Säure neutralisirt, etwa 2 Tage lang bis zur Verflüchtigung von beigemengtem Pyrrol kocht, dann mit überschüssigem Aetzkali vermischt destillirt und aus dem über 200° siedenden Theil des Destillats durch fractionirte Destillation denjenigen Theil scheidet, der bei 266 bis 271° siedet.

Lepidin ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, lichtbrechendes, eigenthümlich riechendes, scharf und bitter schmeckendes Oel. Es ist eine Nitrilbase, ein Ammoniak, in dem alle 3 At. Wasserstoff durch ein oder vielleicht mehrere Radicale ersetzt sind, zusammengesetzt nach der Formel $C_{20}H_9\}N$. Es wird in Siedhitze etwas zersetzt, bildet mit Säuren Salze, mit Jodverbindungen der Alkoholradicale Jodammoniumverbindungen; so entsteht beim

Einwirken von Jodamyl auf Lepidin Jodamyllepidin und wird dieses mit Kalihydrat gekocht, so zerlegen sich 2 At. desselben unter Bildung von Jodkalium und Wasser in den blauen Farbstoff Cyanin nach der Gleichung:

$$1)\quad \underbrace{C_{20}H_9\}N}_{\text{Lepidin.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\J\end{matrix}\right\}}_{\text{Jodamyl.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_9\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N.J}_{\text{Jodamyllepidin.}}$$

$$2)\quad \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_{20}H_9\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N.J\right)}_{\text{Jodamyllepidin.}} + \underbrace{KHO_2}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{C_{60}H_{39}N_2J}_{\text{Cyanin.}} + \underbrace{KJ}_{\text{Jodkalium.}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Zur Darstellung des Cyanins braucht nicht reines Lepidin verwendet zu werden; Williams nimmt das zwischen 216 bis 360° siedende Destillationsproduct eines Gemenges von Cinchonin und Kalihydrat, welches 65 Proc. des angewandten Cinchonins beträgt, Schnitzer das ölige Destillat, welches beim Destilliren eines Gemenges von Cinchonin, 3 Th. Kalihydrat und der zur Lösung des letzteren nöthigen Menge Wasser auftritt. Man kocht nach Williams 1 Th. dieses Oeles 10 Minuten lang mit 1,5 Th. Jodamyl (darzustellen durch Auflösen von Jod in reinem Fuselöl unter Zusatz von Phosphor, Destilliren der Lösung und Rectificiren des gewonnenen Destillats), sammelt das beim Erkalten der erst strohgelben, hernach röthlichbraun gewordenen Mischung sich krystallinisch ausscheidende Jodamyllepidin, kocht es 10 Minuten lang mit etwa 6 Th. Wasser und vermischt die darauf filtrirte Lösung langsam unter fortwährendem Sieden mit $^3/_4$ Th. von der Menge Kalilauge, deren Kaligehalt dem Jodgehalt des angewendeten Jodamyls äquivalent ist. Nach viertelstündigem Kochen wird die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Cyanin abfiltrirt, dieses gewaschen und getrocknet.

Das Cyanin bildet deutlich ausgebildete, metallisch grün glänzende Prismen, die sich nicht in Aether, schwer in Wasser, leicht in Weingeist lösen. Seine weingeistige prachtvoll blaue, an der Oberfläche kupferglänzende Lösung wird durch Wasser nicht gefällt; ihre Farbe wird durch Säuren zerstört; sie wird durch Alkalien dunkelblau gefällt. Seine Zusammensetzung drückt die Formel $C_{60}H_{39}N_2J$ aus. Es schmilzt in der Wärme leicht zu einer blauen Flüssigkeit mit kupferroth spiegelnder Fläche, zerfällt in höherer Temperatur in Lepidin, Jodamyl und Amyleen ($C_{10}H_{10}$).

Beim Behandeln einer weingeistigen Lösung des Cyanins mit Silberoxyd werden Jodsilber und die freie Base ($C_{60}H_{39}N_2$) abgeschieden; beim Behandeln mit Chlorsilber scheidet sich Jodsilber und nach dem Verdunsten der blauen Lösung die Chlorverbindung der Base ($C_{60}H_{39}N_2Cl$) in grünen metallglänzenden Prismen ab. Diese lösen sich in Salzsäure und verbinden sich damit ($C_{60}H_{39}N_2Cl.HCl$), ebenso wie sich das Cyanin in Jodwasserstoffsäure löst und sich mit dieser verbindet ($C_{60}H_{39}N_2J.HJ$).

Die mit Cyanin gefärbte Seide ist feurig blau, im künstlichen Licht violett. 1 Vol. Magentaroth und 2 Vol. Cyanin geben schöne bläuliche Purpurfarben.

6) Farbstoffe aus Holztheer. Wie die Steinkohlen liefert auch Holz bei trockner Destillation brennbare Gase, eine wäßrige Flüssigkeit und Theer, während Kohle zurückbleibt (S. 708). Die Beschaffenheit aller dieser Destillationsproducte, welche in den Artikeln Leuchtstoffe (Gasfabrikation), Theer und Heizstoffe (Holzkohle) ausführlich erörtert werden wird, hängt von der Holzart und noch weit mehr von dem Grade und der Art ihres Erhitzens ab. Es wechselt nicht nur die Menge der verschiedenen Verbindungen, sondern es fehlen diese oder jene zuweilen ganz. Die durch Abkühlung verdichteten Destillationsproducte des Holzes scheiden sich beim Stehen in eine leichte wäßrige und eine schwere, dicke, ölige braune Schicht. Erstere, der rohe Holzessig, enthält Essigsäure, Holzgeist, Aceton, brenzliche Oele u. dgl., letztere, der Holztheer, einige Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol, Cumol (S. 709), ferner Furfurol, Pyroxanthin, Kreosot, Phenyl- und Cressylalkohol, Picamar, Kapnomor, einige feste Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, Naphtalin u. a.

Beim Erhitzen des Holztheers bis etwa 180 bis 200° destillirt ein gelbliches leichtes Theeröl, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, wenig Kreosot u. a. über; über 200° geht das schwere Theeröl, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, Kreosot, Kapnomor, Phenyl- und Cressylalkohol, über und als Rückstand hinterbleibt Pech. Durch gebrochene Destillation lassen sich die meisten der Bestandtheile des Holztheers von einander trennen und rein darstellen. Von allen verdient aber als Material zur Gewinnung von Farbstoffen, insofern sie nicht schon früher berücksichtigt sind, nur Kreosot Beachtung, welches lange Zeit mit dem Phenylalkohol (S. 711) verwechselt worden ist.

Kreosot. Es wurde 1832 von Reichenbach aus Buchenholztheer abgeschieden, von Hlasiwetz unter den Destillationsproducten des Guajacharzes aufgefunden, kommt auch im Theer aus Torf vor. Aus Buchenholztheer destillirtes schweres Theeröl wird zur Reinigung von anhängender Essigsäure mit Sodalösung gewaschen und destillirt, das Destillat mit Kalilauge geschüttelt, die entstehende Lösung des Kreosotkalis mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das sich abscheidende Kreosot wiederholt in gleicher Weise in die Kaliverbindung umgewandelt, diese wieder zersetzt und endlich destillirt: das bei 210 bis 220° überdestillirende Kreosot ist ziemlich rein. Zu seiner vollständigen Reinigung werden in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Kolben 2 Th. desselben mit 1 Th. Kalihydrat auf 130° erwärmt, es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere in Aether gegossen wird. Beim Schütteln der Mischung scheidet sich Kreosotkali als Krystallbrei ab. Dieser wird zwischen Fließpapier gepreßt, mit Aether abgewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Oel mit Wasser gewaschen, im Wasserstoffstrome bei 150 bis 160° getrocknet und endlich destillirt. Das bei 219° siedende und überdestillirende Oel ist reines Kreosot.

Kreosot ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, eigenthümlich riechendes, brennend gewürzhaft schmeckendes Oel von 1,089 spec. Gew. bei 13°. Es wird auch bei starkem Erkalten nicht fest, löst sich wenig in Wasser, aber in jeder Menge Weingeist, Aether und concentrirter Essig-

säure. Seine Zusammensetzung drückt die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ aus. Es verbindet sich mit Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen, aus denen Säuren wieder Kreosot ausscheiden. Seine Lösungen in Alkalilösungen färben sich an der Luft rasch braun; seine weingeistige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün.

Läßt man nach Breitenlohner Ammoniakgas im Entstehungsmomente bei 180 bis 200° auf Kreosot in einer Retorte einwirken, so destilliren zuerst Wasser, dann eine blaue Flüssigkeit und endlich ein grünlich braunes, an der Luft dunkler werdendes Oel von 0,955 spec. Gew. über. Beim Schütteln dieses Oeles mit Natronlauge von 1,35 spec. Gew. wird es dickflüssig, brillant smaragdgrün, dann beim Uebergießen mit Säuren rubinroth; das gewaschene Oel nennt Breitenlohner Proteolin.

Breitenlohner macht auf drei Farbstoffe in diesem Destillationsproduct aufmerksam: der zuerst in wäßriger Lösung überdestillirte blaue Farbstoff wird der stark nach Ammoniak riechenden Lösung durch Photogen entzogen; dieses färbt sich damit rosenroth, nach Zusatz von Säuren braun bis roth und scheidet auf Zusatz von Alkalien ein smaragdgrünes Oel aus. Der durch Einwirkung von Alkalien, alkalischen Erden und einigen Metalloxyden aus Proteolin entstehende grüne Farbstoff wird in verschlossenen Gefäßen allmälig gelbbraun, an der Luft aber wieder grün. Der durch verdünnte Säuren aus dem durch Alkalien u. s. w. grün gewordenen Proteolin entstehende rothe Farbstoff ist in Holzgeist, Weingeist und Aether löslich, die rubinrothen Lösungen werden durch Ammoniak blau und grün, durch Chlorkalklösung unter rosarother Fällung grün. Die chemische Natur des Proteolins ist noch nicht festgestellt.

Erhitzt man nach Kolbe und Schmitt 1,5 Th. Kreosot mit 1 Th. Oxalsäure und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure 4 bis 5 Stunden auf 140 bis 150°, so entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd, es destillirt Wasser über und die Mischung wird dunkel braunroth. Nach dem Auskochen mit Wasser hinterläßt sie eine schwarzbraune spröde Masse, die schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist, auch in Essigsäure löslich ist. Ammoniaklösung und Kalilauge lösen sie mit prachtvoll purpurrother Farbe; aus der Lösung scheiden sich auf Säurezusatz orangerothe, in der Wärme harzartig werdende Flocken aus. Getrocknet ist die Verbindung orangeroth. Sie scheint der Rosolsäure (S. 716) nahe zu stehen.

II. Unorganische Farbstoffe. Nicht allein diejenigen unorganischen einfachen oder gemischten Stoffe sollen hier erörtert werden, welche direct zum Färben der Gewebe dienen, also eigentliche Farbstoffe sind, sondern es sollen auch diejenigen kurz angeführt werden, in sofern sie nicht schon bereits Berücksichtigung gefunden haben, welche sich mit Farbstoffen haltbar vereinigen und diese unter Erzeugung eines bestimmten Farbentons auf den Geweben befestigen (Beizen, Mordants), oder welche zur Gewinnung von unlöslichen Verbindungen organischer Farbstoffe mit unorganischen Basen (Lacke, Lackfarben) verwendet werden.

Man kann auch in der That keinen bestimmten Unterschied zwischen unorganischen Farbstoffen und Beizen machen. Wird ein Gewebe erst in eine Eisenoxydlösung, dann in einen Krappabsud gebracht, so färbt es sich je nach Concentration der ersteren Lösung lilla bis blauschwarz. Das Eisenoxyd hat hier theils als Farbe, theils als Beize gewirkt: als Farbe, indem es die eigentlich rothe Farbe des Krapps durch Zersetzung oder Umwandlung in Lilla oder Blauschwarz verwandelte, als Beize, indem es die Gewebefaser mit einem Ueberzug umgab, der fähig war, sich mit dem organischen Krappfarbstoff zu verbinden. Es sollen daher die unorganischen Farbstoffe mit den sogenannten Beizen zusammen in alphabetischer Ordnung hier folgen.

Aluminiumverbindungen. Von diesen sind besonders hervorzuheben:

Aluminiumoxydhydrat, Thonerdehydrat (Bd. I. S. 471), scheidet sich beim Eingießen einer Aluminiumsalzlösung in überschüssige wäßrige Alkalilösung als weißer gelatinöser Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen noch feucht zur Darstellung von Lacken verwendet wird.

Aluminiumoxydnatron, Thonerdenatron. Wird gewonnen beim Kochen von gepulvertem Thon (kieselsaurem Aluminium) mit Natronlauge, beim Kochen von gepulvertem Kryolith (Fluoraluminiumnatrium) mit Kalk und Wasser, beim Lösen von frisch gefälltem Aluminiumoxydhydrat in Natronlauge; beim Eindampfen der so erhaltenen filtrirten Lösungen scheidet sich, wenn hinreichend Natron vorhanden ist, ein krystallisirtes Thonerdenatron aus, entsprechend der Formel $Al_2O_3 . NaO . 2(HO)$. Wird aber 1 At. Aluminiumoxyd mit 1 At. Soda zusammengeschmolzen, so entweicht Kohlensäure und die weiße geschmolzene Masse ist wasserfreies Thonerdenatron, dessen Zusammensetzung die Formel $Al_2O_3 . 3(NaO)$ ausdrückt.

Nach Le Chatellier, Deville und Jacquemart glüht man zur Gewinnung von Aluminiumoxydnatron eine Mischung von eisenhaltiger schwefelsaurer Thonerde mit Kochsalz, bis keine Salzsäure mehr entweicht, zieht aus dem Rückstande das gebildete schwefelsaure Natron mit Wasser aus. Der aus eisenhaltiger Thonerdeverbindung bestehende Rückstand wird getrocknet, gepulvert, mit Soda gemischt und mit Wasser zu einem Teig angerührt. Dieser wird unter öfterem Umrühren in einem Sodaofen so lange geglüht, bis eine Probe davon in Wasser gelöst auf Zusatz von Säure keine Kohlensäure mehr entwickelt. Das so dargestellte rohe Thonerdenatron wird mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung entweder bis höchstens zu 1,12 bis 1,14 spec. Gew. eingedampft und verwendet, oder unter lebhaftem Umrühren zur Trockne verdunstet und der feste Rückstand in einem Flammofen der Rothglühhitze ausgesetzt. Thonerdenatron muß vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden; in Tonnen gepackt kommt es gekörnt oder gepulvert im Handel vor.

In Frankreich verwendet man nach Paul Morin zur Darstellung von Aluminiumoxydnatron ein im Departement Bouches du Rhone und Var vorkommendes Mineral, welches reich an Thonerde, arm an Kieselsäure ist. Man kocht es gepulvert mit Natronlauge und erhält eine Lösung von Aluminiumoxydnatron. Oder man erhitzt ein Gemenge von gepulvertem Mineral und cal-

cinirter Soda in einem Flammofen zur Rothglühhitze, bis eine herausgenommene Probe mit Säuren keine Kohlensäure mehr entwickelt, laugt dann die geglühte Masse mit Wasser aus und verdunstet die Lösung von Aluminiumoxydnatron zur Trockne. Seine Zusammensetzung soll der Formel $2(Al_2O_3) . 3(NaO)$ entsprechen.

Es ist ein weißes Pulver, oft mit einem grünlichen Stich, leicht in Wasser löslich. Die Lösung bleibt lange klar, absorbirt nur an der Oberfläche wenig Kohlensäure aus der Luft und wird von ausgeschiedener Thonerde trübe, wenn sie nicht weiter als bis zu einem spec. Gew. von 1,075 bis 1,09 concentrirt worden war. Concentrirtere Lösungen scheiden bald warzenförmige Concretionen von Thonerde an den Wandungen der Gefäße ab. Die Lösungen des Aluminiumoxydnatrons werden durch saures kohlensaures Natron und Ammoniumsalze gefällt.

Das Aluminiumoxydnatron wird zum Beizen von Wolle und Seide angewendet und zu diesem Zwecke dem Alaun vorgezogen; es wirkt noch einmal so gut und giebt schönere Farben als dieser.

Aluminiumoxydkali, Thonerdekali, $Al_2O_3 . 3(KO)$, welches 1819 Hausmann und Döbereiner als Beizmittel empfahlen, wird kaum angewendet, da es durch das billigere Aluminiumoxydnatron ersetzt wird. Seine Darstellung ist wie die des Aluminiumoxydnatrons, nur wird anstatt einer Natronverbindung eine entsprechende Kaliverbindung verwendet.

Schwefelsaures Aluminiumoxyd, schwefelsaure Thonerde (Bd. I. S. 127). Wird gegenwärtig häufig aus Kryolith $(Al_2F_3 . 3(NaF))$ dargestellt. In einer Harburger Fabrik werden 100 Th. fein gepulverter Kryolith mit mindestens 127 Th. Kreide in einem einfachen Flammofen geglüht, wobei sich Fluorcalcium und Aluminiumoxydnatron bilden. Beim Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser geht letzteres in Lösung; und leitet man in die vom ungelöst gebliebenen Fluorcalcium abgegossene Lösung die beim Glühen einer neuen Mischung von Kryolith und Kreide sich entwickelnde Kohlensäure, so entsteht kohlensaures Natron, welches gelöst bleibt, und Thonerdehydrat scheidet sich ab. Dieses letztere wird dann in auf 80 bis 90° erwärmter (Kammer-) Schwefelsäure gelöst, die geklärte Lösung in kupfernen Kesseln eingedampft, die zurückbleibende Salzmasse geschmolzen und in kupferne flache Formen gegossen. So erhält man flache Kuchen von reiner schwefelsaurer Thonerde, die der Formel $Al_2O_3 . 3(SO_3) + 18(HO)$ entsprechend zusammengesetzt etwa 15,5 Proc. Aluminiumoxyd enthält.

Nach einem Verfahren, welches Croll 1862 für England patentirt worden ist, wird schwefelsaure Thonerde aus Schieferthon und Porzellanthon in folgender Weise dargestellt. Die Thonarten werden geröstet, dann gepulvert, darauf bis 150° erhitzt und mit einem gleichen Gewicht Schwefelsäure von 1,7 spec. Gew. von derselben Temperatur innig gemischt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird dann in Kuchen getheilt und in den Handel gebracht (also mit Kieselsäure, Eisen u. s. w. verunreinigtes schwefelsaures Aluminiumoxyd).

Schwefelsaure Thonerde dient in der Färberei als Beizmittel. Da die geringste Menge Eisen hinreicht, um zarte Farben vollständig zu zerstören, so muß eine als Beize anzuwendende schwefelsaure Thonerde eisenfrei sein. Sie darf in wäßriger Lösung durch Blutlaugensalzlösung nicht gebläuet oder blau gefällt werden, widrigenfalls enthält sie Eisen und ist als Beizmittel zu verwerfen.

Da schwefelsaure Thonerde nicht krystallisirt, so ist sie schwieriger eisenfrei, überhaupt rein zu bekommen, als ein gut krystallisirendes, durch Umkrystallisiren leicht zu reinigendes Doppelsalz derselben, der

Alaun (Bd. I. S. 41). Dieser wirkt nur durch seinen Gehalt an schwefelsaurer Thonerde in der Färberei als Beize, als Material zur Bereitung von Lackfarben; es ist dabei gleichgültig, ob er nebenbei schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak enthält, ob er Kali- oder Ammoniak-Alaun ist, und da letzterer billiger darzustellen ist, als ersterer, so wird in der Färberei hauptsächlich Ammoniakalaun benutzt.

Selten wird Alaunlösung zum Färben von Baumwolle verwendet, da diese die Verwandtschaft der Schwefelsäure zur Thonerde nicht aufhebt, sich mit letzterer also nicht verbinden kann. Seide und Wolle dagegen verbinden sich in einer Alaunlösung mit der Thonerde leicht.

Unterschwefligsaures Aluminiumoxyd, unterschwefligsaure Thonerde, wird von E. Kopp als Beize in der Zeugdruckerei empfohlen. Zu einer heißen Lösung von Alaun oder schwefelsaurer Thonerde wird so viel neutrale Chlorcalciumlösung gesetzt, daß $^2/_3$ oder $^3/_4$ des Thonerdesalzes zersetzt werden. Die nach dem Erkalten vom schwefelsauren Kalk abgegossene Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt, und ist sie bis 32° abgekühlt, so setzt man unterschwefligsaures Natron in solcher Menge hinzu, daß das darin enthaltene Natron die mit der Thonerde verbundenen Säuren nur zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ zu sättigen vermag. Die gut umgerührte Mischung ist gleich zum Druck zu verwenden, läßt sich einige Tage unzersetzt aufbewahren und giebt ihre Thonerde sehr leicht an die Gewebefaser ab.

Unterchlorigsaures Aluminiumoxyd, unterchlorigsaure Thonerde. Man erhält sie durch Vermischen der Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und Chlorkalk in der vom entstandenen schwefelsauren Kalk abgegossenen Flüssigkeit, welche Orioli als Beizmittel in der Färberei anzuwenden empfiehlt.

Essigsaures Aluminiumoxyd, essigsaure Thonerde (Bd. I. S. 484). Dieses Salz, die Rothbeize, spielt eine Hauptrolle als Beize. Es wird meistens in Färbereien durch Vermischen heißer Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und Bleizucker und Abfiltriren des ausgeschiedenen schwefelsauren Bleies in Lösung erhalten. Da aber essigsaure Thonerde nach Lenssen etwas schwefelsaures Blei löst, so ist die so dargestellte Rothbeize stets bleihaltig, was ihre Verwendung zur Darstellung von Dampffarben beeinträchtigt. Eine gewisse Menge schwefelsaures Natron hebt dieses Lösungsvermögen der essigsauren Thonerdelösung auf. Daher empfiehlt Lenssen, in folgender Weise Rothbeize darzustellen.

Man löst 81 Kilogrm. schwefelsaure Thonerde in 140 Liter Wasser, setzt dazu 7 Kilogrm. krystallisirte

Soda, löst ferner 104 Kilogrm. Bleizucker in 70 Liter Wasser und mischt die haltkalten Lösungen zusammen. Nach dem Abfiltriren des gebildeten schwefelsauren Bleies hat man eine Rothbeize von 1,09 spec. Gew., die nur so viel schwefelsaures Natron enthält, als erforderlich ist, um ein bleifreies Präparat zu erhalten.

Pfeifenthon, Porzellan- oder Töpferthon, ist die weiße Varietät des in der Natur in Gängen und Lagern vorkommenden Thons, besteht im Wesentlichen aus Kieselsäure, Thonerde und wenig Alkali, ist selten eisenfrei. Er dient zum Walken der Gewebe, als Verdickungsmittel der Farben, Beizen und Reservagen.

Ultramarin. Ist ein blauer Farbstoff, den Einige für kieselsaure Natron-Thonerde verbunden mit Mehrfach-Schwefelnatrium und dem Natronsalze einer Säure des Schwefels, Andere für kieselsaure Natron-Thonerde nur mit Mehrfach-Schwefelnatrium verbunden ansehen (s. Ultramarin). Es wird beim Zeugdruck verwendet, nachdem die Gewebe mit Eiweiß, auch wohl mit Gummi behandelt sind.

Antimonverbindungen. In der Färberei findet nur Fünffach-Chlorantimon (Bd. I. S. 618) zur Darstellung von Lackfarben Verwendung. Zur Bereitung von Anilinroth verwendet R. Smith in Glasgow (S. 731)

Antimonsäure (Bd. I. S. 610); zu ihrer Bereitung dienen steinzeugene Schüsseln, die mit Cement dicht in gußeiserne Schüsseln von derselben Gestalt eingesetzt sind. In jede Schüssel kommen 6 Pfd. Antimonpulver; sie werden nach und nach mit 29 Pfd. rauchender Salpetersäure von 1,44 spec. Gew. übergossen und nach dem Eintragen der letzten Säure noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Dann wird das so gewonnene weiße Pulver mit Wasser abgewaschen und in einer eisernen Retorte zu 100 Pfd. so lange schwach rothglühend erhitzt, bis es wasser- und salpetersäurefrei ist. Die nach dem Erkalten ein gelbes Pulver bildende Antimonsäure ist wahrscheinlich antimonsaures Antimonoxyd geworden.

Die beim Auflösen des Antimons in Salpetersäure auftretende Untersalpetersäure wird zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendet.

Arsenverbindungen. Sie werden nur noch selten wegen ihrer schädlichen Wirkung auf die Gesundheit der Arbeiter in den Färbereien verwendet. Nur arsensaure Alkalien dienen mit Pfeifenthon verdickt zuweilen noch als Reservagepapp, als Ersatz des Kuhkoths; arsensaure Metallsalze werden in Säuren oder Alkalien gelöst mit geeigneten Verdickungsmitteln als Beizen verwendet. Aber als Farben werden arsenigsaure und arsensaure Metallsalze kaum mehr auf Geweben befestigt. In den meisten Ländern ist ihre Anwendung polizeilich verboten, und mit Recht, denn sie stäuben leicht von den damit gefärbten Stoffen ab und üben somit nachtheilige Wirkungen auf die Gesundheit der sie verarbeitenden und tragenden Personen aus.

Arsensäure findet Verwendung zur Darstellung des Fuchsins, ist auch von E. Kopp anstatt der Weinsäure in der Zeugdruckerei eingeführt und wird neuerdings nach Kopp fabrikmäßig dargestellt, wie Bd. I. S. 669 beschrieben ist.

Bariumverbindungen (s. Baryt, Bd. I. S. 703). Als Beizmittel empfiehlt Fr. Kuhlmann weinsauren Baryt und Schwefel- oder Salzsäure zu verwenden. Er hat nachgewiesen, daß der Weinstein (S. 765), neben Alaun als Beizmittel angewandt, nur durch seinen Gehalt an freier Weinsäure wirkt, daß mithin 1 At. Weinsäure, wie es aus weinsaurem Baryt durch eine zu seiner Zersetzung nöthige Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure abgeschieden wird, mit 2 At. Weinstein gleichwerthig ist. Das beim Zersetzen des weinsauren Baryts mit Salzsäure neben Weinsäure in Lösung gehende Chlorbarium ist entweder ohne Einfluß auf die Farbe, z. B. bei Cochenille, Krapp, Indigcarmin und Fisetholz, oder es verstärkt dieselbe noch, z. B. bei Campecheholz und Orseille.

Weinsaurer Baryt scheidet sich beim Mischen concentrirter Lösungen von Chlorbarium und neutralem weinsaurem Kali als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, ist ein weißes, in Wasser schwer lösliches, durch Mineralsäuren unter Ausscheidung der in Lösung gehenden Weinsäure zersetzbares Pulver.

Bleiverbindungen. Von diesen werden einige zur Darstellung von Beizen und Farben, einige selbst als Farben benutzt.

Bleioxyd (B. I. S. 973).

Bleisuperoxyd (Bd. I. S. 975). Zur Darstellung von Anilinviolett.

Essigsaures Bleioxyd, Bleizucker (Holzessigsaures Blei) (Bd. I. S. 1008).

Basisch essigsaures Bleioxyd, Bleiessig; wird durch Digestion einer wäßrigen Bleizuckerlösung mit Bleioxyd als wasserhelle Lösung erhalten, die sich für orange- und dunkelgelbe Farben besser als Bleizucker eignet.

Kohlensaures Bleioxyd, Bleiweiß (Bd. I. S. 980).

Chromsaures Bleioxyd (Bd. I. S. 1001).

Calciumverbindungen. Von denselben finden in der Färberei Verwendung:

Chlorkalk (Bd. I. S. 1353). Wird wegen seiner bleichenden Wirkung zum Weißmachen des Grundes der mit Krapp gefärbten Baumwollenzeuge in vielen Zeugdruckereien angewendet. Chlorkalklösung ist ohne Einfluß auf Krappfarbstoffe, namentlich auf Türkischroth, während freies Chlor dieselben vollständig zerstört. Da nun Säuren freies Chlor aus Chlorkalk entwickeln, so wird ein mit Krapp gefärbtes und mit einer sauren Aetzbeize bedrucktes Zeug nur an den mit der sauren Aetzbeize bedruckten Stellen entfärbt werden, wenn es durch Chlorkalklösung gezogen wird.

Phosphorsaurer Kalk wird in Verbindung mit phosphorsaurem Natron als Kothsurrogat, Kuhmistsalz (Sel de boussage) in englischen Kattundruckereien statt des Kuhkothes viel verwendet.

Nach einem Mercer, Prince und Blyth für England patentirten Verfahren wird dieses Surrogat erhalten, wenn man weiß gebrannte Knochenasche (phosphorsauren Kalk) mit Schwefelsäure erwärmt, die über dem entstehenden schwefelsauren Kalk befindliche Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk mit Soda neutralisirt und dann das Ganze fast zur Trockne verdunstet. Beim Uebergießen dieses Präparats mit Wasser geht eine Ver-

bindung von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Kalk in Lösung. Durch Zusatz von Leimlösung bekommt sie das Erweichende und Reinigende des Kuhkoths. Wird mit Eisen- und Thonerdesalz gebeiztes Zeug hindurch gezogen, so erleichtert der Leim die Abscheidung der lose verbundenen Beize und verhindert ihre Wiederbefestigung, während die phosphorsauren Salze die Thonerde und das Eisenoxyd durch Umwandlung in phosphorsaure Salze in innigere Verbindung mit dem Zeuge bringen und die mit Thonerde und Eisenoxyd verbunden gewesenen Säuren sich mit dem Natron und Kalk des Kuhkothsurrogates verbinden.

Chromverbindungen. Die durch Mannigfaltigkeit ihrer Farben ausgezeichneten Verbindungen eines dem Aluminium in chemischer Beziehung sehr nahe stehenden Metalles, des Chroms (von χρῶμα, Farbe). Dieses bisher nicht in freiem Zustande aufgefundene und auch in Verbindung mit anderen Elementen nur in geringer Menge vorkommende Metall wurde 1797 von Vauquelin im Rothbleierz, einem am Ural und in Brasilien vorkommenden, aus chromsaurem Bleioxyd bestehenden Mineral, entdeckt. Hauptsächlich kommt es aber im Chromeisenerz vor, welches im Wesentlichen aus Chromoxyd und Eisenoxydul besteht, am Ural, in Schlesien, Steiermark, an manchen Orten in den Vereinigten Staaten Nordamerikas, wenn auch nicht gerade häufig, gefunden wird und das Hauptmaterial zur Gewinnung des Chroms und seiner Verbindungen bietet.

Chrom wird erhalten beim heftigen Glühen seines Oxyds mit Kohle neben Kohlenoxyd, oder beim Erhitzen seiner höchsten Chlorverbindung, des Chromchlorids, mit Natrium oder Zink, neben Chlornatrium oder Chlorzink.

Je nach seiner Gewinnung zeigt es verschiedene Eigenschaften. Das aus dem Oxyd dargestellte Chrom ist stahlgrau, härter als Glas, nur in sehr hoher Temperatur schmelzbar, von 6,8 spec. Gew.; das aus dem Chlorid dargestellte ist ein hellgraues, krystallinisch schimmerndes Pulver von 6,81 spec. Gew. Sein chemisches Zeichen ist Cr.

Beide Modificationen des Chroms laufen beim Erhitzen an der Luft an, bedecken sich aber nur nach und nach mit einer Schicht von grünem Chromoxyd. Sie lösen sich unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure und heißer verdünnter Schwefelsäure, nicht in Salpetersäure. Mit Chlor verbindet sich erhitztes Chrom direct zu Chromchlorid $= Cr_2Cl_3$, welches seidenglänzende, pfirsischblüthrothe Blätter bildet und in beginnender Rothglühhitze durch Wasserstoffgas unter Bildung von Salzsäure zu weißem Chromchlorür $= CrCl$ reducirt wird. Ebenso verhält sich Chrom zu Jod und Brom.

Mit Sauerstoff bildet das Chrom drei Verbindungen:

Chromoxydul, CrO, ist bis jetzt nicht im reinen Zustande bekannt, da das aus einer Chromchlorürlösung durch Natronlauge gefällte braune Chromoxydulhydrat wegen seiner leichten Oxydirbarkeit beim Erhitzen in Chromoxyduloxyd übergeht.

Chromoxyd, Cr_2O_3. Das aus den wäßrigen Lösungen der Chromoxydsalze mit Ammoniak auszuscheidende grün- oder blaugraue, voluminöse Chromoxydhydrat verliert beim Erhitzen Wasser und hinterläßt grünes oder graugrünes Chromoxyd. Es schmilzt beim Erhitzen mit salpetersaurem Kali unter Bildung von chromsaurem Kali zusammen; verbindet sich mit Säuren nicht direct zu Salzen, während sich das Chromoxydhydrat darin mit violetter oder grüner Farbe unter Bildung von Chromoxydsalzen auflöst.

Chromsäure, CrO_3. Die mit concentrirter Schwefelsäure gemischte wäßrige Lösung des chromsauren Natrons scheidet beim Erkalten unter Bildung von gelöst bleibendem schwefelsaurem Natron rothe Krystalle von Chromsäure aus. Diese schmilzt erst beim Erhitzen, zersetzt sich dann in entweichenden Sauerstoff und zurückbleibendes grünes Chromoxyd; sie zerfließt an der Luft, löst sich mit rothgelber Farbe in Wasser; ihre Lösung wirkt oxydirend auf andere Stoffe, während die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird. Sie bildet mit Metalloxyden chromsaure Salze, die entweder durch Lösen der ersteren in Chromsäurelösung, oder durch wechselseitige Zersetzung eines Salzes mit chromsaurem Salz entstehen und meistens gelb bis orangeroth sind.

Mit Schwefel verbindet sich Chrom nicht direct. Auf indirectem Wege, z. B. durch Erhitzen von Chromoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf oder durch Behandeln von Chromchlorid in der Hitze mit Schwefelwasserstoff, wird ein eisengraues, halbmetallisch glänzendes Chromsulfid $= Cr_2S_3$ gewonnen.

Man erkennt die Chromverbindungen an folgenden Reactionen: Sie schmelzen vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Phosphorsalz zu einer grünen Perle zusammen, die auf Zusatz von Zinn beim Schmelzen nicht rothbraun wird (Unterschied von Kupfer). Aus ihren Lösungen scheidet Schwefelammonium graugrünes Chromoxydhydrat aus und aus der Lösung eines chromsauren Salzes fällt Bleilösung gelbes chromsaures Bleioxyd, Quecksilberoxydlösung ziegelrothes chromsaures Quecksilberoxyd u. s. w.

Von diesen Chromverbindungen finden in der Färberei als Farben oder zur Darstellung von Farben Verwendung:

Chromoxyd und Chromoxydverbindungen. Ein schönes Grün, welches durch Eiweiß oder Oelfirniß verdickt mit Vortheil beim Zeugdruck verwendet werden kann, stellt man nach Arnaudon folgendermaßen dar: Man erhitzt ein inniges Gemenge von 128 Th. krystallisirtem neutralem phosphorsaurem Ammoniak und 149 Th. saurem chromsaurem Kali in einer Schale auf 170 bis 180°, jedenfalls nicht über 200°, bis es schön grün geworden ist. Der erkalteten Masse entzieht man mit heißem Wasser das gebildete phosphorsaure Kali; es bleibt sehr fein vertheiltes Chromgrün zurück, das nach Guignet metaphosphorsaures Chromoxyd ist. Die Farbe ist auch in künstlicher Beleuchtung grün, widersteht Säuren, Alkalien und Schwefelwasserstoff.

Guignet's Grün (Vert de Guignet). Ist vom französischen Chemiker Guignet erfunden und wird nach Barreswil nach folgendem Verfahren dargestellt, welches sich Gilbee in London 1858 für England patentiren ließ: Man erhitzt auf dem Heerd eines dunkelrothglühenden Flammofens ein mit Wasser zum dicken Brei angerührtes Gemenge von 1 Th. saurem chromsaurem Kali und 3 Th. raffinirter Borsäure, wirft die

noch rothglühende, aus borsaurem Chromoxyd und borsaurem Kali bestehende Masse dann in kaltes Wasser, wäscht sie noch mit kochendem Wasser, um das gebildete borsaure Kali daraus vollständig auszuziehen, sammelt und trocknet das zurückbleibende grüne Pulver. (Mit Salzsäure kann aus dem Waschwasser die Borsäure größtentheils wieder ausgeschieden werden.)

Nach diesem Verfahren wird Guignet's Grün auch von Keßner in Thann (Elsaß) dargestellt. Es kommt als Teig und als grünes, lockeres, leichtes Pulver im Handel vor, wurde lange Zeit für Chromoxydhydrat gehalten, ist aber nach Phipson's neueren Untersuchungen basisches borsaures Chromoxyd, bestehend aus 76,47 Proc. Chromoxyd, 12,10 Proc. Borsäure und 11,43 Proc. Wasser, wonach sich seine Zusammensetzung nach der Formel $BO_3 . 3(Cr_2O_3) . 4(HO)$ berechnet. Es erscheint auch im künstlichen Licht unverändert grün, ist luft- und lichtbeständig, wird nur von kochenden concentrirten Säuren verändert.

Naturgrün (Vert-nature), eine grüne Farbe, welche das Schweinfurter Grün ersetzt und zum Färben künstlicher Blumen verwendet wird, von Bouffé in Paris dargestellt, ist ein Gemenge von Guignet's Grün mit Pikrinsäure.

Plessy's Grün, eine im Licht, auch im Schwefelwasserstoff und Säuren unveränderliche grüne Farbe, welche sich zum Zeugdruck eignet und mit Eiweiß zu befestigen ist. Löst man in 10 Liter kochendem Wasser 1 Kilogrm. saures chromsaures Kali, mischt 3 Liter sauren phosphorsauren Kalk und 1,25 Kilogrm. Cassonade (Zucker) hinzu, so scheidet sich nach 24 Stunden die grüne Farbe aus. Sie wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann getrocknet. Ist mit phosphorsaurem Kalk gemengtes Chromoxydhydrat und phosphorsaures Chromoxyd. Die Chromsäure des sauren chromsauren Kalis wird durch den Zucker zu Chromoxydhydrat reducirt, und während sich dieses theils als solches, theils als phosphorsaures Chromoxyd zusammen mit neutralem phosphorsaurem Kalk abscheidet, vereinigt sich das Kali mit der vom sauren phosphorsauren Kalk abgegebenen Phosphorsäure zu gelöst bleibendem phosphorsaurem Kali.

Schnitzer's Chromgrün, ist eine im Licht, in Säuren und Alkalien unveränderliche, für den Zeugdruck sehr brauchbare grüne Farbe, dem Guignet'schen Grün sehr ähnlich. Man löst 15 Th. gepulvertes saures chromsaures Kali in 36 Th. in seinem Krystallwasser geschmolzenem phosphorsaurem Natron, setzt gleichzeitig 6 Th. Weinsäure oder 14 Th. weinsaures Kali-Natron hinzu, wobei unter Aufschäumen die Farbe der schmelzenden Masse von Gelb in Grün übergeht. Der Rückstand wird mit so viel concentrirter Salzsäure angefeuchtet, als er aufzusaugen vermag, dann erst mit kaltem, darauf mit kochendem Wasser ausgewaschen, schließlich gepulvert, geschlämmt und getrocknet.

Unterschwefligsaures Chromoxyd, wird aus schwefelsaurem Chromoxyd oder Chromalaun wie unterschwefligsaures Aluminiumoxyd (S. 756) dargestellt und nach E. Kopp als Beizmittel verwendet.

Chromoxyd-Kupferoxyd, $Cr_2O_3 . CuO$. Wird chromsaures Kupfer für sich an der Luft geglüht, so wird die Chromsäure zersetzt, es entsteht nach Persoz Chromoxyd-Kupferoxyd, das beim Behandeln des geglühten Salzes mit kochender Salzsäure als schwarzes Pulver zurückbleibt. Wird das Glühen im bedeckten Tiegel, also bei Luftabschluß, vorgenommen, so reduciren die entweichenden Gase das Kupferoxyd, und es entsteht bei sonst gleicher Behandlung eine metallisch glänzende, krystallinische Verbindung von Chromoxyd-Kupferoxydul, entsprechend der Formel $Cr_2O_3 . Cu_2O$. Beide Verbindungen werden im Zeugdruck verwendet, wobei Eiweiß als Befestigungsmittel dient.

Chromoxyd-Manganoxydul, $Cr_2O_3 . MnO$. Wird wie die vorstehende Verbindung durch Glühen des chromsauren Manganoxyduls erhalten und wegen seiner schönen braunen Farbe zu gleichem Zweck benutzt.

Chromsäuresalze. Das wichtigste derselben, welches zur Darstellung aller anderen dient, ist das

Saure chromsaure Kali, $CrKO_4 . CrO_3 = 2(CrO_3) . KO$. Es wird direct aus Chromeisenerz dargestellt, indem man dieses fein gepulvert mit salpetersaurem Kali zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, die Lösung von neutralem chromsaurem Kali vom ungelöst bleibenden Eisenoxyd abfiltrirt und dann mit Salpetersäure versetzt zur Krystallisation verdampft. Es erfolgt die Bildung von saurem chromsaurem Kali nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(CrKO_4)}_{\text{Neutr. chromſ. Kali.}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpeterſäure.}} = \underbrace{CrKO_4 . CrO_3}_{\text{Saures chromſ. Kali.}} + \underbrace{NKO_6}_{\text{Salpeterſ. Kali.}} + \underbrace{HO}_{\text{Waſſer.}}$$

Aus der eingedampften Lösung krystallisirt beim Erkalten das saure chromsaure Kali in rothen Säulen zuerst aus. Es löst sich mit rothgelber Farbe in Wasser. Seine Lösung entwickelt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Sauerstoff und es geht neben Wasser ein in rubinrothen Oktaedern krystallisirendes Salz in Lösung, das die Zusammensetzung des Alauns besitzt, nur daß es anstatt des Aluminiums Chrom enthält = Chromalaun (Bd. I. S. 41).

Das saure chromsaure Kali dient außer zur Darstellung vieler Chromfarben in der Färberei in Verbindung mit Farbehölzern zum Schwarzfärben. Zu letzterem Zweck empfiehlt Peissert auch den Chromalaun.

Chromsaures Bleioxyd, Chromgelb (Bd. I. S. 1001 und 1003). Diese schöne gelbe Verbindung wird als Farbe benutzt, meistens aber erst auf den Geweben gebildet und befestigt, indem man sie durch ein Bad von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, darauf durch ein Bad von saurem chromsaurem Kali passirt. Die Farbe bildet sich auf dem Gewebe nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(NPbO_6)}_{\text{Salpeterſaures Bleioxyd.}} + \underbrace{HO}_{\text{Waſſer.}} + \underbrace{Cr_2KO_7}_{\text{Saures chromſaures Kali.}} =$$

$$\underbrace{2(CrPbO_4)}_{\text{Chromſaures Bleioxyd.}} + \underbrace{NKO_6}_{\text{Salpeterſaures Kali.}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpeterſäure.}}$$

Da bei diesem Proceß Salpetersäure frei wird, in Lösung geht, und nicht nur schädlich auf die Gewebe, sondern auch auf die Farben einwirkt, so wendet man zum Färben mit Chromgelb anstatt eines neutralen Bleisalzes ein basisches Bleisalz, z. B. basisch essigsaures

Bleioxyd an; dann geht keine freie Salpetersäure, sondern neutrales salpetersaures Bleioxyd in Lösung.

Chromsaures Blei wird häufig zur Darstellung grüner Mengefarben verwendet (Bd. I. S. 1007).

Elsner's Chromgrün. Ein Gemisch von Berlinerblau mit chromsaurem Bleioxyd. Wird dargestellt und als grüner Niederschlag erhalten beim Vermischen von Lösungen des gelben Blutlaugensalzes und chromsauren Kalis mit Lösungen von Eisenchlorid und essigsaurem Bleioxyd (s. grüner Zinnober B. I. S. 1003).

Arsenikfreies Grün, als Ersatz des Schweinfurter Grüns, ist nach Struve ein Gemenge von 80,24 Proc. basisch kohlensaurem Kupferoxyd, 13,65 Proc. chromsaurem Bleioxyd, etwas Kreide, Wasser und Eisenoxyd.

Englisches Mineralgrün. Nach Barluet ein Gemenge von Ultramarin und chromsaurem Bleioxyd, in den verschiedensten Verhältnissen je nach den gewünschten Nüancen dargestellt.

Basisch chromsaures Bleioxyd, Chromroth, Chromzinnober (Bd. I. S. 1002 und 1006). Es scheidet sich beim Vermischen einer freies Alkali enthaltenden Lösung von chromsaurem Kali und einer Bleizuckerlösung als Niederschlag aus, oder das neutrale chromsaure Bleioxyd giebt beim Digeriren mit Kali- oder Natronlauge einen Theil seiner Säure an das Alkali ab, und es hinterbleibt basisch chromsaures Bleioxyd. Je nach der angewandten Menge von Alkali kann das chromsaure Bleioxyd ganz oder theilweis in basisch chromsaures Bleioxyd, das Chromgelb mehr oder weniger in Chromroth umgewandelt werden. Es dient zum Orangerothfärben, wird aber auch in der Regel erst auf den Geweben gebildet und befestigt, indem man sie wie oben angegeben stark mit Chromgelb färbt und dann durch Kalkmilch passiren läßt. Die Farbe bildet sich dabei nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(CrPbO_4)}_{\text{Chromsaures Bleioxyd.}} + \underbrace{CaO}_{\text{Kalk.}} = \underbrace{CrPbO_4 . PbO}_{\text{Basisch chromsaures Bleioxyd.}} + \underbrace{CrCaO_4}_{\text{Chromsaurer Kalk.}}$$

Während chromsaurer Kalk in Lösung geht, befestigt sich basisch chromsaures Bleioxyd auf der Gewebefaser.

Eisenverbindungen. Von den sehr zahlreichen in der Färberei gebräuchlichen Eisenpräparaten sind die wichtigsten:

Eisenchlorür (S. 446). Die Lösung dieses Salzes dient hauptsächlich zur Erzeugung von Berlinerblau. Besonders Seide und Wolle werden schön blau gefärbt, wenn sie erst durch ein Bad von Eisenchlorür, dann durch ein Bad von Ferridcyankalium passiren.

Eisenchlorid (S. 447). Dient ebenfalls zur Darstellung von Berlinerblau auf mit Ferrocyankalium getränktem Zeuge.

Ferrocyankalium, Gelbes Blutlaugensalz (Bd. I. S. 1447) und Ferridcyankalium, Rothes Blutlaugensalz (Bd. I. S. 1460). Beide Salze zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Lösungen mit vielen Metallsalzlösungen eigenthümlich gefärbte Niederschläge erzeugen, die in der Färberei zum Theil zu gebrauchen sind. So werden z. B. gefällt in ihren Lösungen durch

	Ferrocyankalium:	Ferridcyankalium:
Kupferoxydsalze	braun	gelbgrün.
Bleioxydsalze	weiß	—
Manganoxydulsalze	weiß	braun.
Zinnoxydulsalze	weiß	weiß.
Eisenoxydsalze	dunkelblau	—
Eisenoxydulsalze	hellblau, dunkel werdend.	dunkelblau.

Es sind diese Niederschläge Ferro- oder Ferridcyanmetalle. Die für die Färberei wichtigsten derselben sind die dunkelblauen Niederschläge, welche Ferrocyankalium in Eisenoxydsalzlösungen und Ferridcyankalium in Eisenoxydulsalzlösungen hervorbringen; sie werden im Allgemeinen mit dem Namen Berlinerblau bezeichnet. Beim Vermischen einer Lösung von oxalsaurem Eisenoxydul mit einer Ferrocyankaliumlösung wird ein blaßgrüner Niederschlag erhalten, der nach Phipson im Zeugdruck verwendet werden kann. Ferner erhält man nach Breuer ein sehr schönes Dampfblau, welches dem Garancinfärbebade, der Seifenpassage und dem kochenden Kreidebade widersteht, wenn man eine gemischte Lösung von Ferrocyankalium und Oxalsäure mit Gummi verdickt auf das Zeug druckt, dieses dämpft und es dann zur Oxydation des frei gemachten Ferrocyanwasserstoffs durch ein heißes, sehr schwaches Bad von saurem chromsaurem Kali und Kochsalz passirt.

Von der Eigenschaft des Ferrocyankaliums, in seinen Lösungen bei Gegenwart von oxalsaurem Ammoniak nur nach Zusatz von Säuren durch Eisenoxydsalzlösungen Berlinerblau auszuscheiden, macht man in der Färberei und Druckerei Anwendung, indem man die Zeuge in Lösungen von Eisenoxydsalz und oxalsaurem Ammoniak tränkt und nach dem Trocknen an denjenigen Stellen mit einer Säure bedruckt, wo Berlinerblau erzeugt werden soll.

Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol (S. 452). Wird zum Anstellen der Indigküpe, zum Schwarzfärben zusammen mit Galläpfel, Sumach u. s. w., zum Berlinerblaufärben zusammen mit Ferridcyankalium und zum Nankingfärben zusammen mit Kalk benutzt. Es muß dazu möglichst rein sein. Wird seine wäßrige Lösung durch verdünnte Natronlauge nicht sogleich bleibend gefällt, so enthält das Salz freie Säure; wird sie durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt und färbt sich die Lösung des Niederschlages in Salpetersäure mit überschüssigem Ammoniak blau, so ist es mit Kupfer verunreinigt; wird sie endlich mit überschüssiger Natronlauge ausgefällt und giebt die vom Niederschlage abfiltrirte alkalische Flüssigkeit mit Schwefelammonium einen weißen Niederschlag, so deutet dieser auf die Gegenwart von Zink hin.

Unterschwefligsaures Eisenoxydul. Durch Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und unterschwefligsaurem Kalk als Lösung zu erhalten. Als Beize von E. Kopp empfohlen.

Essigsaures Eisenoxydul (holzessigsaures Eisenoxydul). Dient zur Darstellung von Beizen.

Salpetersaures Eisenoxyd (S. 451). Wird in wäßriger Lösung häufig mit Eisenvitriol und Eisenchlorid verfälscht in den Handel gebracht, als Beize in der Färberei verwendet. Das reine Salz dient zusammen mit Ferrocyankalium zum Berlinerblaufärben in

allen Nüancen, ferner für sich allein zum Nankingfärben von Baumwolle.

Kaliumverbindungen. Von diesen in dem Artikel Kalium ausführlich zu beschreibenden Verbindungen dienen viele theils zur Darstellung von Farben, theils werden sie beim Färbeproceß selbst angewendet. Dahin gehören Kalihydrat (Kalilauge), kohlensaures Kali (Potasche), Salpeter, chlorsaures Kali, saures weinsaures Kali. Hier soll nur das letztere ausführlicher angeführt werden.

Weinstein, ist saures weinsaures Kali = $C_8H_5KO_{12}$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\HK\end{matrix}\right\}O_4$. Es ist ein Bestandtheil vieler saurer Pflanzensäfte, besonders des Traubensaftes. Während dieser letztere gährt und beim Lagern immer weingeistreicher wird, scheidet sich daraus der Weinstein an den Wandungen der Lagerfässer in krystallinischen, schmutzig braunen Krusten ab (roher Weinstein), aus welchen durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser ein weißes reines Salz (weißer Weinstein, Cremor tartari) erhalten wird. Weinstein krystallisirt in rhombischen luftbeständigen, säuerlich schmeckenden, weißen, durchscheinenden Krystallen, die beim Erhitzen verbrennen, dabei einen Geruch nach verbrennendem Zucker entwickeln und eine kohlige Masse hinterlassen, aus der Wasser reines kohlensaures Kali auszieht. Ist nur schwer in kaltem Wasser löslich.

Der Weinstein wird namentlich zur Beize in der Wollfärberei gebraucht, meistens zusammen mit Alaun, Eisenvitriol oder Zinnchlorür. Die Mischung von 3 Th. Alaun mit 1 Th. Weinstein heißt der Sud, weil wollene Zeuge stets bei Siedhitze in der Lösung dieser Mischung gebeizt werden. Nach 1- bis 2-stündigem Sieden werden die Stoffe aus dem Sud herausgenommen, möglichst abtropfen gelassen und 1 bis 2 Tage lang aufgehängt; denn die Erfahrung hat gelehrt, daß die Verbindung der Wolle mit der Beize erst allmälig erfolgt.

Keineswegs ist die chemische Wirkung des Weinsteins beim Beizen der Zeuge sicher bekannt. Theils wird angenommen, daß sich die Schwefelsäure des Eisenvitriols und Alauns mit dem Kali oder das Chlor des Zinnchlorürs mit dem Kalium des Weinsteins vereinigen, während weinsaure Metalloxyde entstehen, die leichter, als schwefelsaure- und Chlorsalze Metalloxyde auf der Faser abscheiden; theils nimmt man an, daß allerdings schwefelsaures Kali oder Chlorkalium, aber außer weinsauren Metalloxyden auch freie Weinsäure entstehen, und daß die Wirkung des Sudes nur auf dem Entstehen dieser frei werdenden Weinsäure beruhe. Letztere Annahme ist neuerdings von Kuhlmann (S. 758) experimentell begründet worden.

Die Anwendung des Weinsteins bietet beim Färben aber auch noch andere Vortheile. Wenn man mit hartem Wasser arbeitet, welches viel kohlensauren Kalk enthält, so wird dieser durch den Weinstein in sauren weinsauren Kalk verwandelt, der gelöst bleibt. Geschähe dieses nicht, so würde der Kalk dem Alaun einen Theil seiner Schwefelsäure entziehen, wodurch ein Theil des Alauns als basisches Salz sich beim Kochen ausscheiden und leicht auf den Stoffen Ungleichheiten und Flecken erzeugen würde. Ferner verhindert Weinstein das Krystallisiren sämmtlicher Metallsalze auf den Stoffen beim Trocknen. Würde dieses nicht verhindert, so würde die Beize ungleich auf den Stoffen vertheilt sein und sie würden nachher im Farbebade stellenweis dunkler und heller, jedenfalls ungleich gefärbt werden.

Für ordinaire Farben, namentlich dunkle Schattirungen, wie man sie mit Eisenbeizen und in manchen Fällen mit Thonerdebeizen erhält, wird eine geringere Sorte Weinstein, der einmal raffinirte, angewendet; für helle Farben, namentlich für die mit Zinnbeize, gebraucht man ganz reinen weißen Weinstein.

Der Weinstein kommt häufig mit fremden Substanzen vermischt auf den Markt. Diese sind gewöhnlich Sand, kohlensaurer Kalk, schwefelsaures Kali und Alaun; außerdem enthalten die nicht gereinigten Sorten stets mehr oder weniger organische Beimengungen, Hefesubstanzen, Farbstoffe u. s. w.

Die Menge des Sandes erkennt man am besten, indem man eine Quantität genau abwägt und sie in einer Porzellanschale längere Zeit mit kohlensaurem Kali kocht. Das zweifach weinsaure Kali wird dabei in leicht lösliches, neutrales weinsaures Kali verwandelt. Nach dem Kochen läßt man die Flüssigkeit eine kurze Zeit lang stehen, gießt dann das Klare ab, fügt nochmals Wasser hinzu und decantirt wieder. Darauf gießt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, um Thonerde und Kalk, welche durch das kohlensaure Kali gefällt sein könnten, zu lösen. Bleibt dabei ein Rückstand, so ist Sand zugegen, man spült diesen noch einige Male mit Wasser ab, trocknet ihn in der Schale und wägt.

Zur Bestimmung des Gehalts an reinem Weinstein wägt man eine bestimmte Menge davon ab, bringt sie in einen Tiegel und glüht so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten bringt man die schwarze kohlige Masse in einen Kolben und kocht sie einige Zeit lang mit Wasser aus. Durch das Glühen wird der Weinstein zerstört, die Weinsäure verbrannt, während das Kali sich in kohlensaures Kali verwandelt; dieses wird durch die Behandlung mit Wasser ausgezogen. Man gießt die Flüssigkeit so klar wie möglich durch ein Filter und wäscht die Kohle so lange, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Die Lösung des kohlensauren Kalis wird mit titrirter Schwefelsäure geprüft und darnach der Gehalt an Weinstein berechnet, denn 1 Aeq. Weinstein giebt 1 Aeq. kohlensaures Kali und dieses erfordert 1 Aeq. Schwefelsäure zur Sättigung.

Die kohlige Masse, welche im Kolben zurückgeblieben ist, wird nach dem Auswaschen mit concentrirter Salzsäure angefeuchtet, damit einige Zeit erwärmt und dann nochmals mit Wasser ausgekocht. Wenn Thonerde und Kalk vorhanden sind, so gehen diese in Lösung; man erkennt die Thonerde, indem man einen kleinen Theil der Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt: entsteht dann ein Niederschlag, so behandelt man die ganze salzsaure Lösung mit Ammoniak. Thonerde wird gefällt, sie wird ausgewaschen, geglüht und gewogen. Zu dem Filtrat der Thonerde, oder, falls kein Niederschlag entstehen sollte, zu der salzsauren Lösung fügt man, nachdem man sie durch Ammoniak alkalisch gemacht hat, oxalsaures Ammoniak. Hierdurch entsteht, namentlich nach einiger Zeit, ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Diesen fil-

trirt man ab, wäscht, trocknet, glüht und wägt. Das Gewicht giebt den Gehalt an kohlensaurem Kali an.

Um eine Beimischung von schwefelsaurem Kali zu finden, wägt man eine bestimmte Menge von dem Weinstein ab und kocht mit Wasser, dem man etwas Salzsäure hinzugefügt hat; die Lösung wird filtrirt und mit Chlorbaryum versetzt. Es entsteht dadurch ein weißer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, wenn schwefelsaures Kali oder Alaun vorhanden sind. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen und auf Schwefelsäure berechnet. Man kennt die Quantität der Thonerde, welche vorhanden ist; diese erfordert, um Alaun zu bilden, 4 Aeq. Schwefelsäure; bleibt dann noch ein Ueberschuß von der gefundenen Menge Schwefelsäure, so ist neben dem Alaun auch noch schwefelsaures Kali vorhanden. Hat man bei der Untersuchung keine Thonerde gefunden, so berechnet man gleich aus dem schwefelsauren Baryt den Gehalt an schwefelsaurem Kali. In dem Falle, daß Alaun vorhanden wäre, fällt die alkalimetrische Bestimmung des Gehalts an Weinstein zu gering aus, da die Schwefelsäure des Alauns schon einen Theil des kohlensauren Kalis sättigt; man muß dann diesen Fehler durch eine Correctur berichtigen.

Kupferverbindungen. In der Färberei werden von diesen in dem Artikel Kupfer ausführlich zu beschreibenden Verbindungen folgende verwendet:

Schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, $SCuO_4 . 5(HO)$. Wird im Großen gewonnen durch Rösten von natürlich vorkommendem und künstlich dargestelltem Schwefelkupfer, Auslaugen der gerösteten Masse mit Wasser und Verdunsten der filtrirten Lösung zur Krystallisation. Oder durch Auflösen von Kupfer in heißer concentrirter Schwefelsäure und Verdunsten der mit Wasser vermischten filtrirten Lösung zur Krystallisation. Bildet lasurblaue, triklinoëdrische Krystalle, die beim Erhitzen unter Wasserverlust in ein weißes amorphes Pulver zerfallen, sich in Wasser leicht mit blauer Farbe auflösen.

Es dient zum Schwarzfärben zusammen mit Farbehölzern, zum Blaufärben zusammen mit Campecheholz, Alaun und Weinstein u. s. w.

Salpetersaures Kupferoxyd, $NCuO_6 . 4(HO)$. Bildet sich beim Lösen von Kupfer oder Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) in Salpetersäure und krystallisirt aus der stark eingedampften Lösung in dunkelblauen, an der Luft zerfließlichen, leicht in Wasser löslichen Säulen, die beim Erhitzen erst Wasser abgeben, sich dann in ein basisches Salz, schließlich in schwarzes Kupferoxyd verwandeln. Wird wie das vorhergehende Salz verwendet.

Beim Uebersättigen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit Ammoniak hat man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak (salpetersaurem Cupramin), welche Sacc als Beize verwendet, um Zeuge mit Garancin rothbraun, oder mit Ferrocyankalium braunroth zu färben.

Basisch essigsaures Kupferoxyd, Grünspan, $C_4H_3CuO_4 . CuO . 6(HO)$. Wird hauptsächlich im südlichen Frankreich dargestellt, indem man in die in Gährung begriffenen, also Essigsäure enthaltenden Weintreber Kupferplatten steckt, diese einige Zeit liegen läßt, sie dann der Luft aussetzt, wieder in die gährenden Treber steckt und sie so abwechselnd dem Einfluß der Essigsäure und der Luft aussetzt, bis sie mit einer Kruste des grünen basischen Salzes bedeckt sind. Diese wird abgeschabt, mit Wasser ausgewaschen und in Kugeln geformt an der Luft ausgetrocknet. Der so erhaltene Grünspan ist blaugrün, schwer zerreiblich, in Wasser unlöslich. Seine Lösung in Essig, welche neutrales essigsaures Kupferoxyd enthält und dieses beim Verdunsten in dunkelgrünen Krystallen ausscheidet, wird in der Färberei zum Schwarzfärben, als Saftfarbe u. s. w. verwendet.

Schweinfurtergrün, eine Verbindung von essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd, $C_4H_3CuO_4 . 3(As_2CuO_4)$. Wird beim Mischen einer Lösung von Grünspan und einer Lösung von arseniger Säure als schöner grüner Niederschlag erhalten, aber nur noch selten als Farbe für Kleiderstoffe verwendet, seitdem darauf hingewiesen ist, wie leicht die nur mit einem klebenden Mittel auf die Gewebe befestigte Farbe sich von diesen ablöst, wie nachtheilige Wirkungen das Schweinfurter Grün daher auf die Gesundheit derjenigen Personen ausübt, welche damit gefärbte Zeuge verarbeiten und tragen, und seitdem man auch in den letzten Jahren diese giftige Farbe durch ebenso schöne nicht giftige Chromfarben und andere zu ersetzen verstanden hat.

Manganverbindungen. Von diesen im Artikel Mangan ausführlich zu beschreibenden Verbindungen hat man seit einigen Jahren zur Darstellung brauner Farben (Bisterfarben) verwendet:

Manganchlorür, $MnCl . 4(HO)$ (Bd. I. S. 1339). Wird gleich als Lösung verwendet, wie sie bei der Chlorbereitung als Nebenproduct gewonnen.

Schwefelsaures Manganoxydul, $SMnO_4 . 5(HO)$. Durch Erhitzen von Braunstein (Mangansuperoxyd) mit Schwefelsäure, Verdunsten der erhaltenen filtrirten Lösung zur Krystallisation und Umkrystallisiren der sich ausscheidenden Krystalle rein zu erhalten. Wird auch als Lösung sogleich verwendet.

Essigsaures Manganoxydul, $C_4H_3MnO_4$.

Die Wirkung dieser Mangansalze beim Färben beruht darauf, daß ihre Lösungen auf Zusatz von Aetzalkalien weißes Manganoxydulhydrat ausscheiden, welches an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rasch in braunes Manganoxyduloxydhydrat, und durch oxydirend wirkende Lösungen unterchlorigsaurer Salze in dunkelbraunes Mangansuperoxydhydrat verwandelt wird. Läßt man demnach Zeuge durch Mangansalzlösungen, dann durch Alkalilösungen passiren, so wird Manganoxydulhydrat auf ihnen niedergeschlagen. Und werden sie dann der Luft ausgesetzt oder durch Chlorkalklösung passirt, so nehmen sie je nach Concentration der angewendeten Mangansalzlösung eine verschieden intensive braune Farbe an, die jedoch nicht sehr lebhaft und nicht so schön wie eine mit Catechu erzielte braune Farbe ist.

Natriumverbindungen. Von diesen im Artikel Natrium ausführlich zu beschreibenden Verbindungen werden zur Darstellung von Farben oder beim Färben selbst verwendet: Natronhydrat (Natronlauge), kohlensaures Natron (Soda), Kochsalz, phosphorsaures Natron, kieselsaures Natron, von denn nur letzteres hier angeführt werden soll.

Kieselsaures Natron, Natronwasserglas. Wird erhalten als wasserhelle, harte, in 5 bis 6 Th. Wasser lösliche Masse, wenn man nach Fuchs 45 Th. Quarzsand, 23 Th. calcinirte Soda und 3 Th. Kohle, oder nach Buchner 100 Th. Quarzsand, 60 Th. wasserfreies Glaubersalz und 15 bis 20 Th. Kohle zusammenschmilzt; als Lösung, wenn man nach Kuhlmann Feuersteinpulver in concentrirter Natronlauge unter einem Druck von 7 bis 8 Atmosphären auflöst, oder nach Liebig Kieselguhr (Infusorienerde) in Natronlauge von 1,5 spec. Gew. kochend heiß löst, die Lösung mit Kalkwasser aufkocht und dadurch geklärt zur gewünschten Concentration verdampft. Es ersetzt in den Zeugdruckereien das Eiweiß bei Fixirung der Farben, dient als Befestigungsmittel der Thonerde und des Eisenoxyds, ersetzt das Kuhkothbad und bietet den Vortheil, daß die damit erzeugten Farben durch die gleichzeitig auf den Stoffen sich niederschlagende Kieselsäure eine große Beständigkeit erlangen. Es wird auch vortheilhaft mit 2 Th. Marseiller Seife vermischt in den Färbereien als Reinigungsmittel von Seide und Wolle gebraucht, und dient als Fällungs- und Beschwerungsmittel für weiße appretirte Baumwollenwaaren, indem man sie mit Natronwasserglaslösung tränkt, durch schwache Säure passiren und endlich spülen läßt.

Zinnverbindungen. Von diesen in dem Artikel Zinn ausführlich zu beschreibenden Verbindungen sind einige schon seit langer Zeit und mit Recht als werthvolle Beizen in der Färberei verwendet; denn das daraus zu bildende Zinnoxyd hat die Eigenschaft, sich leicht mit den Farbstoffen zu verbinden, sich beim Verdünnen oder Kochen seiner Lösungen abzuscheiden und auf und in der Gewebefaser zu befestigen. Die wichtigsten in der Färberei gebräuchlichen Zinnverbindungen sind folgende:

Zinnchlorür, Zinnsalz, $SnCl . 2(HO)$. Wird durch Auflösen von Zinn in heißer concentrirter Salzsäure und Verdunsten der filtrirten Lösung zur Krystallisation in weißen, vierseitigen Säulen erhalten, die schon bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, bei 250° schmelzen und bei noch höherer Temperatur endlich verdampfen und sublimiren.

Es ist leicht in Wasser löslich. Sowohl in fester Form, als in Lösung erleidet es allmälig an der Luft durch deren Sauerstoff eine Zersetzung in Zinnchlorid und Zinnoxydulhydrat:

$$\underbrace{2(SnCl)}_{\text{Zinnchlorür.}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{SnCl_2}_{\text{Zinnchlorid.}} + \underbrace{SnHO_2}_{\text{Zinnoxydulhydrat.}}$$

Das gebildete Zinnoxydulhydrat geht auch durch weitere Sauerstoffaufnahme in Zinnoxydhydrat über.

Diese Eigenschaft des Zinnchlorürs bedingt es, daß es sich in gewöhnlichem lufthaltigem Wasser oder nachdem es der Luft ausgesetzt gewesen ist, selbst in luftfreiem Wasser nicht klar, sondern mit Hinterlassung von Zinnoxydul- oder Zinnoxydhydrat milchig trübe auflöst und daß seine klare Lösung beim Stehen an der Luft von ihrer Oberfläche ausgehend sich allmälig milchig trübt. Eine solche trübe Lösung wird durch Zusatz von wenig Salzsäure wieder geklärt, weil dadurch ausgeschiedenes Zinnoxydulhydrat in sich lösendes Zinnchlorür, oder ausgeschiedenes Zinnoxydhydrat in sich lösendes Zinnchlorid verwandelt wird. Und um dann auch das in Lösung gegangene Zinnchlorid wieder zu Zinnchlorür zu reduciren, braucht man die Lösung nur mit etwas Zinn (Stanniol) zu versetzen und damit zu erwärmen. Das Zinn reducirt das Zinnchlorid zu Zinnchlorür, während es selbst mit dem dabei frei werdenden Chlor Zinnchlorür bildet.

Wie das Zinnchlorür begierig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich damit theilweis unter Bildung von Zinnoxydulhydrat und Zinnchlorid zersetzt, so nimmt es auch leicht Sauerstoff auf bei der Behandlung mit oxydirend wirkenden Substanzen. Es verbindet sich direct mit freiem Chlor und entzieht es Chlorverbindungen, die es abgeben können, um damit Zinnchlorid zu bilden. So ist also das Zinnchlorür ein ausgezeichnetes Reductionsmittel, das vielen Körpern Sauerstoff oder Chlor theilweis oder ganz entzieht. Auf diese Eigenschaft gründet sich auch ein Verfahren zur Prüfung des im Handel vorkommenden Zinnsalzes auf seinen Gehalt an wasserfreiem Zinnchlorür, von dem es 83,8 Proc. enthalten muß.

Das Zinnsalz kommt sowohl als feste Salzmasse in Steintöpfen von 100 bis 200 Pfd. verpackt, als in Lösungen mit größerem oder geringerem Ueberschuß von Salzsäure im Handel vor. Diese Lösungen werden Einfach- und Doppelchlorzinn genannt; erstere enthält 12 Proc., letztere 25 Proc. metallisches Zinn in überschüssiger Salzsäure gelöst.

Der Gehalt an Zinnchlorür wird nun im käuflichen Zinnsalz nach einer von Penny eingeführten und von Streng verbesserten Methode bestimmt, welche sich darauf gründet, daß Zinnchlorür durch Chromsäure bei Gegenwart von Salzsäure in Zinnchlorid verwandelt wird, während die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird und zu Chromchlorid verwandelt sich in der Salzsäure auflöst:

$$\underbrace{3(SnCl)}_{\text{Zinnchlorür.}} + \underbrace{CrKO_4 . CrO_3}_{\text{Saures chromsaures Kali.}} + \underbrace{7(HCl)}_{\text{Salzsäure.}} =$$

$$\underbrace{3(SnCl_2)}_{\text{Zinnchlorid.}} + \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{Cr_2Cl_3}_{\text{Chromchlorid.}} + \underbrace{7(HO)}_{\text{Wasser.}}$$

Nach dieser Gleichung werden genau 100 Th. wasserfreies Zinnchlorür durch 52,6 Th. saures chromsaures Kali oder, was dasselbe ist, 100 Th. des als Zinnchlorür vorhandenen Zinns durch 84,8 Th. saures chromsaures Kali in Zinnchlorid verwandelt. Setzt man daher eine Lösung von saurem chromsaurem Kali von bekanntem Gehalt zu einer salzsäurehaltigen Zinnsalzlösung so lange hinzu, bis das darin enthaltene Zinnchlorür genau in Zinnchlorid verwandelt ist, so läßt sich, vorausgesetzt, daß nicht andere gleichfalls reducirend auf die Chromlösung einwirkende Stoffe in Lösung waren, aus der verbrauchten Menge der Chromsalzlösung die Menge des Zinns oder Zinnchlorürs berechnen, die in der Zinnsalzlösung enthalten war. Es kommt nur darauf an, den Zeitpunkt genau zu erkennen, wo alles Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelt ist, und das kann man, wenn man zeitweise einen Tropfen der gemischten Lösung mit Bleizuckerlösung zusammen-

bringt. So lange noch Zinnchlorür in Lösung ist, wird die zufließende Chromsäuresalzlösung sogleich reducirt und ein Tropfen der Mischung erzeugt in einem Tropfen Bleizuckerlösung einen rein weißen Niederschlag von Chlorblei. Sobald aber alles Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelt ist, wird die zufließende Chromsäuresalzlösung unverändert in der Mischung bleiben, und in Folge dessen erzeugt ein Tropfen der Mischung in einem Tropfen Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd und Chlorblei.

Die erfolgte Umwandlung des Zinnchlorürs, einer mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali vermischten Zinnsalzlösung in Zinnchlorid, kann man nach Penny auch daran erkennen, daß dann ein Tropfen der gemischten Lösung einen Tropfen einer Mischung von gelöstem Schwefelcyankalium und schwefelsaurem Eisenoxydul roth färbt. Beide Salze geben mit Wasser eine fast farblose Lösung, die aber mit jeder Spur von Eisenoxydlösung sich wegen Bildung von Schwefelcyaneisen sogleich roth färbt. Bringt man solche Lösung mit einer chromoxydhaltigen Flüssigkeit zusammen, so entsteht keine Veränderung; ist aber eine Spur von Chromsäure zugegen, so wird diese das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd theilweis verwandeln und die rothe Färbung tritt augenblicklich ein. Sobald also ein Tropfen der Mischung von Zinnsalzlösung und Chromsäuresalzlösung einen Tropfen Bleizuckerlösung gelblich fällt, oder einen Tropfen Schwefelcyankalium-Eisenvitriollösung röthlich färbt, ist das gelöste Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelt. Praktisch ist die Bestimmung des Zinnchlorürs in folgender Weise auszuführen:

Man löst einerseits 84,8 Grm. reines saures chromsaures Kali in Wasser und verdünnt die Lösung mit Wasser genau zu einem Liter Flüssigkeit. Das saure chromsaure Kali des Handels ist hierzu aber nicht rein genug. Es enthält meistens schwefelsaures Kali beigemischt; man muß es daher erst durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigen, dann zur Entfernung jeder Spur Wasser trocknen und in einem Porzellantiegel schmelzen. Nur bei Anwendung eines so reinen Salzes entsprechen 100 C.-C. der Lösung 10 Grm. oder 1 C.-C. der Lösung 0,1 Grm. Zinn.

Andererseits löst man Bleizucker in Wasser und tropft die concentrirte Lösung auf eine Porzellan- oder Glasplatte.

Man nimmt nun vom festen Zinnsalz eine richtige Durchschnittsprobe von mindestens einem Pfunde, zerreibt und mischt sie gleichmäßig, wägt 10 Grm. davon ab, löst sie in 25 C.-C. Salzsäure und mischt die Lösung mit 100 C.-C. Wasser. Oder man wägt 50 Grm. der käuflichen Zinnsalzlösung ab, verdünnt sie mit eben so viel Wasser und 20 C.-C. Salzsäure.

Zu der so dargestellten salzsauren Zinnsalzlösung setzt man aus einer Bürette Chromsäuresalzlösung unter beständigem Umrühren so lange, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen der Mischung in einem auf der Porzellan- oder Glasplatte befindlichen Tropfen Bleizuckerlösung einen deutlich gelben Niederschlag erzeugt. Der Versuch ist dann beendet. Die Anzahl der verbrauchten C.-C. Chromsäuresalzlösung durch 10 dividirt giebt die Menge von Zinn in Grammen, welche in der zur Prüfung verwendeten Menge Zinnsalz oder Zinnsalzlösung enthalten sind; aus der Menge von Zinn ergiebt sich die Menge des wasserfreien Zinnchlorürs, wenn man erstere mit 1,612 multiplicirt. Sind z. B. zu den oben angegebenen 10 Grm. Zinnsalz und 50 Grm. Zinnsalzlösung jedesmal 50 C.-C. Chromsäuresalzlösung verbraucht, so enthält das Zinnsalz ebenso wie die Zinnsalzlösung 5 Grm. Zinn oder 8,06 Grm. wasserfreies Zinnchlorür; das entspricht für das Zinnsalz 50 Proc. Zinn oder 80,6 Proc. wasserfreiem Zinnchlorür, für die Zinnsalzlösung 10 Proc. Zinn oder 16,12 Proc. wasserfreiem Zinnchlorür.

Streng hat diese Prüfungsmethode dahin abgeändert, daß man den Zeitpunkt der Umwandlung des gelösten Zinnchlorürs in der Flüssigkeit selbst erkennt, also die immerhin umständliche Prüfung mit Bleizuckerlösung umgeht. Man versetzt danach die saure Zinnchlorürlösung mit Jodkalium und etwas Stärkekleister. Das Jodkalium wird durch den Ueberschuß der Salzsäure zersetzt; es wird Jodwasserstoffsäure frei, die keinen Einfluß auf den Stärkekleister ausübt. Sobald aber so viel Chromsalzlösung hinzugesetzt wurde, daß alles Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelt war, und es kommt dann nur noch eine Spur derselben hinzu, so wird durch die Chromsäure die Jodwasserstoffsäure zersetzt; es entsteht Wasser und freies Jod, welches letztere sich augenblicklich mit dem Stärkmehl zu blauem Jodstärkmehl verbindet; in Folge dessen wird die ganze Mischung blau gefärbt. Sobald also diese blaue Färbung der Mischung eintritt, ermittelt man die verbrauchte Menge Chromsäuresalzlösung und berechnet daraus, wie oben angegeben, den Zinn- oder Zinnchlorürgehalt des in Untersuchung genommenen Zinnsalzes.

Zinnchlorid, $SnCl_2$. Zinn vereinigt sich direct mit Chlor zu dieser Verbindung. Es entzündet sich nach einiger Zeit im Chlorgase und verbrennt unter Funkensprühen zu Zinnchlorid. Um Zinnchlorid zu gewinnen, leitet man über in einer Retorte erhitztes Zinn einen Strom trocknen Chlorgases, wobei das sich bildende Zinnchlorid in der gut abzukühlenden Vorlage sich als gelbe, freies Chlor gelöst enthaltende Flüssigkeit ansammelt. Zur Entfernung dieses freien Chlors wird die Flüssigkeit über etwas gekörntes Zinn rectificirt, wobei das freie Chlor sich mit dem Zinn zu Zinnchlorid vereinigt. Es ist eine farblose, sehr bewegliche, ätzende Flüssigkeit von 2,267 spec. Gew., die bei 115° siedet, an der Luft stark raucht, weil sie schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und sich mit der Feuchtigkeit der Luft vereinigt. Zinnchlorid wird zur Darstellung von Anilinroth verwendet.

Aus der Luft zieht das Zinnchlorid nach und nach Wasser an und erstarrt dadurch zu einer Krystallmasse, dem

Wasserhaltigen Zinnchlorid, $SnCl_2 . 5\,(HO)$. Dasselbe entsteht natürlich auch beim Uebergießen des Zinnchlorids mit Wasser, wobei es sich sogleich löst, und bildet sich ferner beim Einleiten von Chlor in eine Zinnchlorürlösung und beim Lösen von gekörntem Zinn in einem erwärmten Gemisch von Salpeter- und Salzsäure, in letzterem Falle nach der Gleichung:

$$\underbrace{Sn_2}_{\text{Zinn.}} + \underbrace{4(HCl)}_{\text{Salzsäure.}} + \underbrace{2(NHO_6)}_{\text{Salpetersäure.}} =$$

$$\underbrace{2(SnCl_2)}_{\text{Zinnchlorid.}} + \underbrace{6(HO)}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{NO_2}_{\text{Stickoxyd.}} + \underbrace{NO_4}_{\text{Untersalpetersäure.}}$$

Durch Lösen von Zinn in Salpeter-Salzsäure wird gewöhnlich das Zinnchlorid dargestellt, welches gleich in Lösung in den Färbereien als Beize verwendet wird. Es kommt sehr darauf an, daß die nöthige Menge von Salpetersäure und Salzsäure auf das Zinn einwirkt und daß die Lösung auch unter Erhitzung vorgenommen wird; sonst bleibt neben Zinnchlorid auch Zinnchlorür in Lösung. Will man solche Zinnchlorür enthaltende Lösung in reine Zinnchloridlösung umwandeln, so braucht man nur in dieselbe so lange Chlorgas einzuleiten, bis eine Probe derselben mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali gemischt, keine desoxydirende Wirkung mehr auf dieselbe ausübt. Häufig will man aber gerade solche Zinnchlorür-Zinnchloridlösung, die sogenannte **Zinncomposition**, als Beizen verwenden. Zu ihrer Darstellung hat man die verschiedensten Vorschriften; man wendet statt der Salpetersäure manchmal Salpeter und Salzsäure, statt der Salzsäure Salmiak und Salpetersäure an, wodurch dasselbe Resultat erzielt wird, nur daß man dann noch entweder Chlornatrium oder salpetersaures Ammoniak neben den Zinnverbindungen in Lösung hat.

Zur Anstellung der Compositionen mischt man die Säuren in einem großen Steintopfe zusammen, stellt diesen in einen Kübel mit kaltem Wasser, um die Wirkung der Säuren, die leicht zu heftig wird, zu mäßigen. Das Zinn wird nur gekörnt und in sehr kleinen Mengen auf einmal zugefügt, und zwar immer erst dann, wenn die vorige Portion aufgelöst ist. Während der Lösung darf keine Entwicklung von rothen Dämpfen stattfinden; sollte dieses doch stattfinden, so hat man darin ein Zeichen, daß die Oxydation zum Schaden der Beize zu energisch vor sich ging, und fügt sofort einige Liter kaltes Wasser zu, um wenigstens theilweis den Schaden zu verbessern. Die Composition muß, nachdem sie fertig ist, ein gelbliches Ansehen haben; war die Temperatur beim Lösen zu hoch gestiegen, so wird sie wasserhell aussehen. Man kann daher ihre Qualität theilweis nach dem Aussehen beurtheilen.

Scharlachcomposition stellt man dar, indem man 3 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure und 1 Th. Wasser mischt und allmälig in die Mischung so viel Zinn einträgt, bis in 6 Pfd. Säure 1 Pfd. Zinn gelöst ist.

Gelbcomposition wird ebenso bereitet, nur nimmt man statt Salpetersäure Schwefelsäure. Sie enthält kein Zinnchlorid, sondern neben Zinnchlorür schwefelsaures Zinnoxyd, wird mit Quercitronrinde zum Gelbfärben benutzt.

Barwoodcomposition besteht aus 5 Vol. Salzsäure, 1 Vol. Salpetersäure, 1 Vol. Wasser, und auf je 12 Pfd. Säure 1 Pfd. Zinn.

Blauholzcomposition (Plumb spirit) stellt man dar, indem man 6 bis 7 Vol. Salzsäure auf 1 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Wasser mischt und in je 8 Pfd. Säure 1 Pfd. Zinn löst. Um diese Composition mit Blauholz zu gebrauchen, macht man zuerst ein starkes Extract des Holzes und vermischt 8 Vol. desselben mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Vol. der Composition. Die Mischung hat eine schöne violette Farbe; seidene und baumwollene Zeuge färben sich darin ohne alle weitere Vorbereitung.

Diese Vorschriften werden von den Färbern oft abgeändert, besonders im Verhältniß der Säuren zu einander und dadurch werden dann auch die verschiedensten Compositionen erhalten, wie nachfolgende Zusammenstellung der Mischungsverhältnisse verschiedener Compositionen nach **Knapp** zeigt:

Metallisches Zinn.	Zinnsalz.	Salpetersäure.	Salzsäure.	Salmiak.	Wasser.
10	—	25	55	—	—
10	—	20	20	5	—
10	—	80	—	10	—
10	—	40	20	—	—
10	—	40	20	—	20
—	10	8	16	—	—
—	10	3	8	—	—
—	10	7	5	—	—
—	10	12,5	—	—	—

Es kann in einer Zinnchloridlösung das Zinn oder das Zinnchlorid leicht in derselben Weise, wie bei Zinnchlorür angegeben, mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali ermittelt werden, wenn man zuvor das Zinnchlorid in Zinnchlorür verwandelt. Man wägt eine bestimmte Quantität der Zinnchloridlösung ab und erwärmt sie gelinde mit einigen Stückchen Zink. Dabei wird das Zinnchlorid erst zu Zinnchlorür, dann zu metallischem Zinn reducirt, welches letztere sich auf dem ungelöst gebliebenen Zink niederschlägt. Die Zersetzung geht sehr rasch vor sich; man kann annehmen, daß alles Zinn ausgeschieden ist, wenn man die Mischung mit dem noch nicht gelösten Zink noch 5 Minuten lang erwärmt, nachdem die Wasserstoffentwicklung, durch Einwirkung der freien Säure auf Zink veranlaßt, nachgelassen hat. Das ausgeschiedene Zinn wird dann sammt dem ungelöst gebliebenen Zink mit Wasser abgewaschen und in heißer Salzsäure gelöst. Sollte die Lösung langsam erfolgen, so kann man sie durch Hinzufügen von etwas Platinchloridlösung oder etwas metallischem Platin beschleunigen. Dann löst sich das Zink als Zinkchlorid, das Zinn unter stürmischer Wasserstoffentwicklung als Zinnchlorür auf und letzteres bestimmt man mit Chromsäuresalzlösung wie oben angegeben ist. Es ergiebt sich die Menge des gelösten wasserfreien Zinnchlorids, wenn man die bei der Bestimmung ermittelte Menge Zinn mit 2,224 multiplicirt.

In ähnlicher Weise werden in einer Composition Zinnchlorür und Zinnchlorid nach einander bestimmt. Erst bestimmt man in einem Theil das Zinn mit Chromsäuresalzlösung, welches als Chlorür in Lösung ist; dann reducirt man aus einem anderen Theil alles Zinn mittelst Zinks, welches als Chlorür und Chlorid in Lösung ist, löst es in Salzsäure auf und bestimmt seine Menge mit Chromsäuresalzlösung. Die Differenz zwi-

schen dem zuerst und dem zuletzt gefundenen Zinn zeigt diejenige Menge an, welche als Chlorid in Lösung war.

Ein Zinnchlorid von stets gleicher Zusammensetzung ist das sogenannte Pinksalz (engl. pink, rosenroth). Es ist ein Doppelsalz, bestehend aus gleichen Atomen Zinnchlorid und Ammoniumchlorid, entsprechend der Formel $SnCl_2 . NH_4Cl$. Man löst 2 Th. Zinnsalz in Wasser, sättigt die Lösung mit Chlorgas, um das Zinnchlorür in Zinnchlorid umzuwandeln, und gießt sie darauf in eine heiße Lösung von 1 Th. Ammoniumchlorid (Salmiak) in 2 Th. Wasser. Es entsteht sofort ein Niederschlag von einem blendend weißen Krystallmehl des Salzes; beim Erkalten der Lösung scheidet sich mehr davon in größeren Krystallen aus. Man gießt die Mutterlauge, welche nur noch wenig Salz gelöst enthält, von dem Krystallmehl ab, bringt dieses auf einen Trichter, um es möglichst vollständig von der anhängenden Mutterlauge zu befreien, und trocknet es bei gelinder Wärme. Das Pinksalz löst sich unzersetzt in kaltem Wasser; bringt man aber Zeuge in seine erwärmte Lösung, so zersetzt es sich mit den Wasserbestandtheilen: Zinnoxyd scheidet sich ab und befestigt sich auf der Faser. Ein großer Vortheil liegt in der Anwendung des Pinksalzes darin, daß es ein neutrales Salz ist und keine freie Säure enthält, welche die Gewebe zerstört.

Zinnsaures Natron, Zinnoxyd-Natron, $SnO_2 . NaO$. Ist die Verbindung des Zinnoxyds mit Natron, welche zinnsaures Natron genannt wird, weil darin das Zinnoxyd die Stelle der Säure einnimmt. Es wird sehr viel in den Färbereien unter dem Namen Präparirsalz, Grundirsalz als Beizmittel verwendet, denn es bietet seine Lösung vor anderen Zinnlösungen den Vortheil, daß sie mit großer Leichtigkeit ihr Zinnoxyd abscheidet und dieses sich sehr leicht auf der Gewebsfaser befestigen läßt.

Zinnsaures Natron bildet sich beim Zusammenschmelzen von Zinnoxyd mit Natronhydrat, auch beim Zusammenschmelzen von metallischem Zinn mit Natronhydrat und einem in der Hitze Sauerstoff abgebenden Stoffe, z. B. Braunstein, salpetersaurem Natron; ferner beim Kochen von Zinnoxyd mit Natronlauge, beim Kochen von metallischem Zinn mit Natronlauge und einer auf ersteres oxydirend wirkenden Substanz, z. B. salpetrigsaurem Natron, auch beim Zersetzen des Bleioxydnatrons mittelst metallischen Zinns.

In England erhielt J. Young 1850 ein Patent auf verschiedene Verfahren zur Darstellung von zinnsaurem Natron. Um es für Färbereien und Druckereien hinreichend rein und doch möglichst billig darzustellen, verwendet er den in Cornwales in England vorkommenden, gepochten und durch Rösten von Schwefel und Arsenik möglichst befreiten Zinnstein (Bergzinn, Seifenzinn, Holzzinn), das sogenannte Schwarzzinn, welches 50 bis 75 Proc. Zinn als Zinnoxyd enthält. Es wird gepulvert, bei einem Gehalt von etwa 70 Proc. Zinn in einem irdenen Topfe mit $2^1/_2$ Th. Natronlauge von 1,32 spec. Gew. (bei größerem oder kleinerem Zinngehalt nach Verhältniß) übergossen und das Gemenge unter fortwährendem Umrühren erhitzt, bis alles Wasser verdampft ist. Dann wird die eingedampfte Masse allmälig bis auf 260 bis 330° erhitzt. Bei diesem Hitzgrade wirkt das Natronhydrat auf das Zinnerz ein und es entsteht zinnsaures Natron. Sobald eine ab- und zunehmende Probe der erhitzten Masse sich in Wasser fast vollständig löst, wird der Inhalt des Topfes zum Abkühlen in ein flaches Gefäß ausgegossen. Die erkaltete Masse aber wird mit Wasser übergossen und die filtrirte Lösung entweder bis zur Krystallisation oder zur Trockne eingedampft.

Nach einem anderen Verfahren mischt Young fein gepulvertes Schwarzzinn mit $1^1/_2$ Th. Natronsalpeter, erhitzt das Gemenge in einem eisernen Gefäße bis zur Rothgluth und leitet einen Strom von Wasserdampf über die fortwährend umzurührende, dem Wasserdampf damit eine große Oberfläche bietende Masse. Mit dem Wasserdampf entweichen Dämpfe von Salpetersäure und salpetriger Säure; sie können condensirt oder in eine zur Schwefelsäurefabrikation dienende Bleikammer geleitet und so gleich verwerthet werden. Im Gefäße bleibt zinnsaures Natron; es wird wie oben angegeben gelöst und die Lösung eingedampft.

Young ersetzt auch den Natronsalpeter durch Kochsalz, nimmt aber gleiche Theile Schwarzzinn und Salz. Beim Behandeln dieses glühenden Gemenges mit Wasserdampf wird Salzsäure frei und zinnsaures Natron bleibt zurück.

Nach W. Grüne kocht man in einem eisernen Kessel 20 Th. Natronlauge von 1,36 spec. Gew. mit 2,5 Th. Kochsalz und 8 Th. Natronsalpeter ein, bis die Mischung dickflüssig zu werden beginnt, und setzt dann 7 Th. gekörntes Zinn hinzu. Die Masse wird immer dicker, verliert ihre weißliche Farbe, wird schmutzig grau, entwickelt weiße Dämpfe, denen das Erscheinen einzelner Funken in der Masse und endlich ein lebhaftes Glühen der ganzen Masse folgt. Dann entfernt man den Kessel schnell vom Feuer, läßt die weißliche feste Masse in einem eisernen Kasten erkalten und kann die Lösung desselben in Wasser sofort verwenden; oder man verdampft die filtrirte Lösung wieder zur Trockne.

Th. Roberts und J. Dale ließen sich 1859 folgendes Verfahren für England patentiren: Weißblechabfälle oder sonst metallisches Zinn erhitzt man mit Natronlauge in einem eisernen Kessel bis zum Sieden und setzt dann so viel salpetrigsaures Natron hinzu, als zur Lösung des Zinns nöthig ist. Das Zinn wird rasch oxydirt, indem das salpetrigsaure Salz sich zersetzt; es entstehen Zinnoxyd und Ammoniak; ersteres verbindet sich mit dem Natron zu Zinnoxydnatron, welches zurückbleibt, letzteres entweicht. Es wird von der Natronlauge so viel angewendet, daß 1 At. Zinnoxyd mit 1 At. Natron sich verbinden kann.

E. Häffely zersetzt Bleioxyd-Natron mit Zinn. Nach seinen Angaben kocht man in einem Metallgefäße 70 bis 80 Pfd. Bleiglätte oder 54 Pfd. Mennige mit 45 Pfd. Natronlauge von 1,35 spec. Gew. und setzt gleich 16 Pfd. gekörntes Zinn hinzu; es scheidet sich Blei schwammig ab und zinnsaures Natron geht in Lösung. Diese wird nach vollständigem Gelöstsein des Zinns vom Blei abgegossen und kann sofort nach dem Klären im Zeugdruck verwendet werden; das zurückbleibende Blei aber wird abgewaschen und auf einer

fast zum Rothglühen erhitzten Eisenplatte unter Luftzutritt wieder oxydirt.

Aehnlich stellt Schäffer zinnsaures Natron dar, nur verwendet er auf 430 Grm. Bleiglätte ³/₄ Liter Natronlauge von 1,14 spec. Gew. und 245 Grm. gekörntes Zinn und verdünnt die Mischung zu 1,116 spec. Gew. Sie enthält dann kein Blei, aber Spuren von Zinnoxydul.

Auch das Zinnoxydul bildet eine Verbindung mit Natron, das Zinnoxydul-Natron $= SnO . NaO$, wenn gleiche Theile gekörntes Zinn und festes Natronhydrat unter Umrühren zur Rothglühhitze erhitzt werden. Dabei wird das Hydratwasser des Natronhydrats zersetzt, der Wasserstoff entweicht und der Sauerstoff oxydirt das Zinn zu Zinnoxydul, welches sich sogleich mit dem Natron verbindet. Auch das Zinnoxydulnatron läßt sich für manche Zwecke in der Färberei und Zeugdruckerei vortheilhaft verwenden; man muß jedoch die geschmolzene Masse nur mit kaltem Wasser ausziehen und die Lösung unmittelbar gebrauchen. Es läßt sich dieses Salz leicht in zinnsaures Natron umwandeln, indem man es mit Wasser kocht; es scheidet sich metallisches Zinn als schwarzes Pulver ab, während das Oxydul in Oxyd verwandelt gelöst wird:

$$\underbrace{2(SnO . NaO)}_{\text{Zinnoxydul-Natron.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{SnO_2 . NaO}_{\text{Zinnsaures Natron.}} + \underbrace{NaO . HO}_{\text{Natronhydrat.}} + \underbrace{Sn}_{\text{Zinn.}}$$

Auch wenn man das Zinnoxydul-Natron längere Zeit bei Rothglühhitze der Einwirkung der Luft aussetzt nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in zinnsaures Natron. Noch leichter erfolgt diese Umwandlung, wenn man das Zinnoxydul-Natron mit Braunstein zusammen an der Luft erhitzt: Man verwendet am besten 20 Th. Zinn, 16 Th. Natronhydrat und 3 Th. Braunstein. Der geringe Braunsteingehalt des Gemenges würde nicht ausreichend sein, um alles Zinn zu oxydiren; der Braunstein wird aber beim Erhitzen unter Zutritt der Luft und in Berührung mit Alkalien in Mangansäure verwandelt. Diese giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an das Zinn ab und wird dadurch zu Superoxyd reducirt, welches sofort wieder Sauerstoff aus der Luft absorbirt und sich so lange in Mangansäure verwandelt, als noch Zinn und freies Alkali vorhanden sind. Schließlich wird alles Zinn oxydirt und mit dem Natron verbunden sein. Der Braunstein hat dann seinen Zweck erfüllt. Die Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die vom zurückbleibenden Braunstein abfiltrirte Lösung zur Krystallisation verdunstet.

Wird die Lösung des zinnsauren Natrons bis zum spec. Gew. von 1,3 eingedampft, so scheiden sich perlmutterglänzende Krystalle des zinnsauren Natrons mit 3 At. Wasser ($SnO_2 . NaO . 3(HO)$) aus. Läßt man sie aber unter Umrühren erkalten, so scheiden sich allmälig Krystalle aus, deren Zusammensetzung die Formel $SnO_2 . NaO . 8(HO)$ ausdrückt. Und aus der wäßrigen Lösung dieser Krystalle fällt nach Einigen metazinnsaures Natron als krystallinisches Pulver aus, dessen Zusammensetzung der Formel $Sn_5O_{10} . NaO . 8HO$ entsprechen soll.

Selten wird aber das zinnsaure Natron in Krystallen, häufiger in einer mehr oder weniger weißen Salzmasse, oder in Lösung in den Handel gebracht. Zur Bestimmung seines Zinngehalts kann man die Lösung desselben mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure fällen und aus dem im ersteren Falle sich ausscheidenden Zinnsulfid, aus dem im letzteren Falle sich ausscheidenden Zinnoxyd die Menge des Zinns leicht berechnen. Allein das zinnsaure Natron ist häufig arsenhaltig. In England wird vielfach ein Doppelsalz von arsensaurem und zinnsaurem Natron in der Färberei verwendet. Aus einem solchen arsenhaltigen zinnsauren Natron läßt sich das Zinn nicht mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure allein ausscheiden; es würde neben Zinnsulfid auch Arsensulfid, neben Zinnoxyd auch arsensaures Zinnoxyd niederfallen. Es muß das Arsen erst entfernt werden, ehe das Zinn bestimmt werden kann, und man erreicht das nach Wakefield am besten in folgender Weise: Von der zu prüfenden Probe werden 2 bis 3 Grm. in einem Kölbchen in wenig Wasser und 15 bis 18 Grm. reiner Salzsäure gelöst, die Lösung gekocht und nach und nach mit immer neuen blanken Kupferblechstreifen vermischt, bis sich auf diesen kein Arsen mehr als grauer Ueberzug abscheidet, ein neu hinzugesetzter Kupferblechstreifen also blank bleibt. Die Lösung wird darauf filtrirt, mit Zinkblech versetzt, gelinde erwärmt, das hierdurch gefällte Zinn aber in kochender Salzsäure gelöst und in der entstandenen Zinnchlorürlösung das Zinn mit Chromsäuresalzlösung wie oben angegeben bestimmt.

Goldschmidt benutzt zur Bestimmung des Zinns im zinnsauren Natron die Eigenschaft des Zinnoxyds, aus seinen neutralen Lösungen durch schwefelsaures Natron vollständig niedergeschlagen zu werden; er fällt die Lösung des zu prüfenden Salzes mit verdünnter Schwefelsäure; es entsteht schwefelsaures Natron, welches in Lösung bleibt, und Zinnoxyd wird abgeschieden. Aus der Menge des letzteren ist aber wahrscheinlich der Zinngehalt des geprüften Salzes nur dann genau zu berechnen, wenn das Salz frei von Arsen war (s. oben).

Zinnsaures Kupferoxyd, scheidet sich als grüner Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von 125 Th. Kupfervitriol mit einer Lösung von 59 Th. Zinn in der nöthigen Menge Königswasser aus. Läßt sich wie die übrigen arsenfreien grünen Farben im Zeugdruck verwenden. *H. Schwanert.*

B. **Die Operationen der Färberei und Druckerei.** Die Färberei im weitesten Sinne des Wortes umfaßt alle technischen Operationen, die dazu dienen, die Farbstoffe in den Geweben thierischer und pflanzlicher Abkunft zu fixiren, d. h. so zu befestigen, daß sie dem Auswaschen mit Wasser Trotz bieten. Eine Farbe, die durch bloßes Auswässern sich aus dem Gewebe auflöst oder die durch das beim Waschen des Gewebes unvermeidliche Reiben auf mechanischem Wege daraus fortgeschwemmt und entfernt werden kann, heißt im technischen Sinne nicht fixirt und gehört nicht in den Bereich der wahren Färberei: so sind z. B. diese modernen Farben, die man auf dem Wege der Appretur mit der gewöhnlichen Stärkeschlichte auf Creppe- und

Tüllstoffen erzeugt, keine wahren Farben im Sinne des Färbers, da das durch bloßen Stärkekleister aufgeklebte Scheel'sche Grün, Ultramarinblau, Chromgelb oder Indigblau durch bloßes Ausschwemmen und Spülen mit Wasser wieder vollständig vom Gewebe entfernt werden kann.

Echt heißen jene Farben, welche nicht bloß dem Wasser, sondern auch kräftigeren Lösungsmitteln, vor Allem der Seife, in weiteren Beziehungen auch verdünnten Säuren und Laugen und der oxydirenden und bleichenden Wirkung von Luft und Licht möglichst Trotz bieten: es giebt somit unzählige Grade und Stufen der Echtheit und wohl kaum eine absolut echte Farbe, wie denn überhaupt in dem ganzen Gebiete der Färberei die Aufstellung absoluter Begriffe, so wünschenswerth sie für die Klarheit und Wissenschaftlichkeit der Darstellung wäre, selten gelingt, da alle einzelnen Operationen gewöhnlich nur Gradunterschiede bilden und selbst die extremsten durch mannigfaltige Uebergänge mit einander verbunden und vermittelt erscheinen.

Was zuerst die Vorarbeiten des Färbers betrifft, so lassen sich dieselben unter folgende Gesichtspunkte bringen:

1) Das Bleichen. Seide, Schafwolle, alle thierischen Gewebe überhaupt, Bastgewebe und Strohgeflechte gestatten nur die Bleiche mit schwefliger Säure; Leinen- und Baumwollengewebe und überhaupt die meisten Pflanzengewebe vertragen gut die kräftigere und entschiedenere Chlorbleiche, welche entweder durch feuchtes Chlorgas und Chlorwasser, Euchlorine, oder zweckmäßiger in neuerer Zeit durch die Bleichsalze, Eau de Labarraque, Eau de Javelle und Bleichkalk unter nachfolgenden Säuren- und Laugenbädern vermittelt wird. Jedenfalls muß das mit schwefliger Säure oder Chlor gebleichte Gewebe auf das Sorgfältigste in fließendem Wasser gespült werden, um die unvermeidlicher Weise entstandenen Mengen von Schwefelsäure und Salzsäure vollständig aus den gebleichten Geweben zu entfernen. Gewöhnlich wird das Bleichen der Stoffe in den Bleichereien vorgenommen, deren Operationen am geeigneten Orte bereits ausführlich besprochen wurden; nur in jenen Fällen, wo bereits gefärbte Stoffe und zwar in helleren heikligeren Farbentönen umgefärbt werden sollen, wird der Färber mit der Bleiche derselben sich zu befassen haben.

2) Die Desappretur, Entfettung, Degommage. Zum Zwecke der Färberei muß die Faser des Gewebes in aller Reinheit bloßgelegt und zur Aufnahme der Beizen und Farben geeignet gemacht werden, denn von der Natur her sind die Faserstoffe bald mit einem fettigen Ueberzuge, sogenanntem Schweiß der Schafwolle, bald mit einem eiweiß-, gummi- oder leimartigen Firnisse, sogenannter Schale der Seide, überzogen; auch sind von dem Webstuhle her die Fasern mit einer für die mechanische Operation des Webens erforderlichen Appretur von kleistriger oder öliger Beschaffenheit bekleidet. Die unvermeidliche Entfernung aller dieser Ueberzüge läßt sich unter dem gemeinschaftlichen Namen Desappretur zusammenfassen, welche am sichersten durch warme Seife- und schwache Laugebäder und schließliches Ausspülen in weichem fließenden Wasser erfolgt; die Pflanzengewebe vertragen hierbei den Wallsud der Laugenbäder, während die thierischen Gewebe, besonders die Schafwolle selbst in verdünnten Sodabädern nicht über 50° C. erhitzt werden darf, ohne nach dem Trocknen rauh und spröde zu werden und an Qualität einzubüßen.

Während die thierischen Gewebe nach dem Bleichen, Desappretiren und vollkommenen Ausspülen als reines Keratin und Fibroin zur Aufnahme der Farben und eventuell der Beizen vollkommen geeignet sind, werden die Pflanzengewebe, wenn auch nicht in allen, doch in vielen Fällen einer oder mehreren der nachstehenden vorbereitenden Operationen unterzogen, um ihre von Natur aus weit geringere Fähigkeit, Farbe aufzunehmen, entsprechend zu erhöhen; hierher gehören:

3) Das Mercerisiren. Dies besteht in der Behandlung der Pflanzengewebe mit sehr concentrirten kalten und heißen Laugen, also mit concentrirten Lösungen von Aetzkali und Aetznatron. Die Cellulose der Pflanzengewebe quillt bei dieser Behandlung auf, das Gewebe selbst erscheint nach dem Auswaschen und Trocknen in ein kleineres Volum verdichtet und die Faser ist viel geneigter, sich gleichmäßig und satt zu färben.

4) Das Präpariren. Als Präparirsalze dienen die zinnsauren Alkalien, die Zinnoxydulalkalien, das antimonsaure Kali, der Brechweinstein, das wolframsaure Natron und das Thonerdenatron. Das Präpariren ist eine Art Vorbeize und bezweckt die Molecularverbindung eines Theils der Metalloxyde mit der Faser der Gewebes, das dadurch einen größeren Farbenhunger erhält.

5) Das Oelbad. Wird ein präparirtes Gewebe nach dem Spülen im sogenannten Oelbade angesotten, welches dem Wesen nach eine saure Seife, ein nicht vollständig verseiftes Oel oder ein in einer Seifenlösung suspendirtes Oel darstellt, so wird von der präparirten, Zinn-Antimonoxyd oder Thonerde haltigen Faser etwas Fettsäure (Oelsäure) aufgenommen, so daß also jetzt die Pflanzenfaser mit ölsaurer Thonerde, ölsaurem Antimonoxyd oder Zinnoxyd imprägnirt erscheint, wodurch sie in gewissen Fällen an Fähigkeit, Farbe aufzunehmen, wesentlich gewinnt, wie dies hier und bei den nachfolgenden Operationen, namentlich in der Krappfärberei von Adrianopel- oder Türkischroth auf Baumwolle der Fall ist.

6) Das Galliren oder Schmacken. Kocht man ein präparirtes Gewebe mit einer Brühe von Schmacklaub (Sumachblättern) oder anderen gerbstoffhaltigen Substanzen, so wird in ähnlicher Weise wie früher Oelsäure jetzt Gerbsäure mit gleichem Erfolge in der Faser fixirt. Das Galliren wird häufig neben und mit dem Oelbade angewendet.

7) Das Animalisiren. Behandelt man ein präparirtes und gallirtes Gewebe in einer schwachen Leimbrühe bis zum Sieden, so wird durch die chemische Thätigkeit des gebundenen Gerbstoffs etwas Leim als gerbsaures Glutin oder künstliches Leder in die Faser niedergeschlagen und dadurch das Pflanzengewebe gleichsam den thierischen, besser Farbe annehmenden Geweben ähnlicher gemacht. Das Animalisiren läßt sich auch so bewerkstelligen, daß man das Gewebe in einer Auflösung

von Cafeinammoniak (Topfen in Salmiakgeist gelöst) tränkt, ausringt und durch ein Sauerbad nimmt, wodurch der seines Lösungsmittels beraubte Käsestoff in der Pflanzenfaser zurückgehalten wird und dieselbe animalisirt. Eine sehr alte, aus dem Orient stammende, rein empirische Animalisationsmethode ist die des Kuhkothens: thierische Excremente, insbesondere Kuhkoth und Schafmist werden in einer Seifenlösung oder einem Oelbade aufgesotten und darin die bloß präparirten oder zugleich geschmackten Gewebe behandelt. Der wissenschaftliche Proceß dieser empirisch bewährten Methode ist noch ein ungelöstes Problem; man vermuthet, daß sich die phosphorsauren Salze und die von der Galle stammenden seifenartigen Verbindungen der Excremente an diesem räthselhaften Animalisationsprocesse betheiligen.

Was nun das eigentliche Färben der Stoffe anbelangt, so kann man so ziemlich strenge sieben verschiedene Hauptarten der Farbenfixirung unterscheiden:

1) Reactionsfarben. Das Gewebe wird mit irgend einem chemischen Agens behandelt, das selbst keine Farbe ist, aber durch seine chemische Einwirkung auf die Gewebsfaser die Bildung und Fixirung einer Farbe hervorruft; der einzige bisher praktisch geübte Fall dieser Art von Farbenerzeugung ist das Mandaringelb. Schafwolle oder Seide werden in einer sehr verdünnten Lösung von Salpetersäure oder Salpeter und Weinsäure, Salpeter und Schwefelsäure angesotten; die freie oder erst frei werdende Salpetersäure greift in oberflächlicher Weise die thierische Faser chemisch an und veranlaßt auf Kosten eines Theils des zerstörten Keratins oder Fibroins die Bildung von Pikrinsalpetersäure, welche sehr echt im thierischen Gewebe fixirt und durch schwach alkalische Bäder in Orange nüancirt wird.

2) Die Küpenfärberei. Küpe heißt im Sinne des Färbers die Auflösung eines Chromogens; Chromogene sind in der Regel Pigmenthydrüre, Wasserstoffverbindungen der Farbstoffe, reducirte Pigmente, die selbst nicht besonders gefärbt erscheinen; das reine, gut durchfeuchtete und somit von der anhängenden Luft möglichst befreite Gewebe wird in der Küpe getränkt, ausgerungen und der Luft dargeboten; der oxydirende Einfluß der Luft fällt in der Faser aus dem Chromogen das unlösliche Pigment mit seiner charakteristischen Farbe, das somit sehr echt im Gewebe fixirt erscheint; die übrigen Küpenstoffe können durch passende Bäder ausgewaschen werden. In der Blaufärberei mit Indig spielt die Küpe die größte Rolle und wird daselbst auch ausführlich besprochen werden.

3) Die substantiven Farben. Dies ist der reinste und einfachste Fall der Färberei. Die Auflösung eines Farbstoffs heißt in der Färberei eine Flotte; gewisse Farbstoffe nun werden ohne alle weitere Vorbereitung von den Geweben aus ihren Lösungen angezogen und auf die Fasern des Gewebes gefällt, so daß sie unmittelbar als fixirte Farben erscheinen. Alle Farben, welche ohne Beizmittel aus Flotten auf Geweben gefärbt werden können, heißen substantive Farben; leider zählt man nur sehr wenige dieser bequemen Farben. Farben, welche für ein Gewebe sich substantiv verhalten, können für ein anderes adjectiv, d. h. nur mittelst einer Beize fixirbar sein; so sind z. B. Indigschwefelsäure, Pikrinsäure gegen Schafwolle, aber nicht gegen Baumwolle substantive Pigmente.

4) Adjective Farben. Der ungleich häufigste Fall, der das eigentliche Wesen der Färberei ausmacht. In diesem Falle muß das Gewebe früher mordirt, d. h. gebeizt werden; nach der Beize wird es gut gespült und jetzt erst in der Flotte behandelt.

Concentration und Dauer der Beize und des Flottenbades bedingen Tiefe und Sattheit der Färbung. Die Adjectivfärberei ist eigentlich die Erzeugung unlöslicher Farbstofflacke in den Fasern der Gewebe; das auf dem Wege der Beize im Gewebe fixirte Metalloxyd entzieht der Flotte einen proportionalen Antheil des Farbstoffs, mit dem es innerhalb der Faser eine unlösliche, charakteristisch gefärbte, chemische Verbindung eingeht.

Beizmittel im engeren Sinne sind wohl nur die Sesquioxydhydrate der Metalle in colloidem oder gallertartigem Zustande; im weiteren Sinne des Wortes wird jede, auf irgend eine Weise im Gewebe zurückbehaltene Mineralsubstanz, welche die Aufnahme der Farbe auf der Flotte veranlaßt, ein Beizmittel genannt.

Je schwächer die Base in dem Salze des Beizmittels gebunden ist, je flüchtiger und schwächer die Säure des Beizmittels ist, um so kräftiger wirkt die Beize.

5) Präcipitationsfarben. Die Bedingungen zur Fällung oder Präcipitation einer in Wasser unlöslichen Farbe werden innerhalb der Faser der Gewebe gegeben.

Tränkt man ein Gewebe mit Bleizuckerlösung, ringt es aus und bringt es dann in eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali, so entsteht in dem Gewebe eine unlösliche Fällung von Chromgelb, die durch ihre Unlöslichkeit zugleich fixirt erscheint. Von den adjectiven Farben unterscheidet sich die Präcipitationsfarbe dadurch, daß das Gewebe nach der Behandlung mit dem ersten Stoffe, der Pseudobeize, nicht gespült werden darf, ohne den Erfolg der Färberei ganz zu vereiteln. Das wahrhaft gebeizte Gewebe der Adjectivfärberei kann nicht bloß, sondern soll sogar sorgfältig gespült werden, um allen Ueberschuß der nicht gebundenen Beize zu entfernen. Bei der Adjectivfarbe ist die Faser des Gewebes an dem chemischen Processe betheiligt, da sie sich zuerst mit der Base der Beize verbindet; bei der Präcipitationsfarbe hingegen ist die Faser des Gewebes am chemischen Processe der Farbenbildung ganz unbetheiligt und stellt nur das räumliche Moment der Präcipitation dar.

Die Präcipitationsfarben werden selten angewendet und vermindern fast immer die Weiche, Schmiegbarkeit, Elasticität und Dauerhaftigkeit der Gewebe.

6) Die Dampffarben. Nur bei der topischen Färberei oder dem Farbendruck verwendet. Irgend eine fertige, in Wasser unlösliche, mineralische oder organische Farbe wird im Zustande der feinsten Verreibung mit einer Eiweißlösung aufgeschlämmt und aufgedruckt; das gedruckte Gewebe wird nach dem Trocknen gedämpft, d. h. mit Hülfe von Wasserdämpfen einige Zeit der Temperatur von 100° C. preisgegeben; das im colloiden schleimigen Eiweiß aufgeschlämmte Farbenpulver oder dieser Farbenschlamm hat die Fasern des bedruckten Gewebes allmälig durchdrungen; die Siedhitze der Dämpfe macht nun das Vehikel dieses Farbenschlammes, das Eiweiß, ge-

rinnen und fixirt dadurch rein mechanisch das Farbenpulver im Gewebe.

7) Die Klotzfarben. Dieselben Farben, die als Dampffarben durch geronnenes Eiweiß fixirt wurden, lassen sich auch mittelst anderer Vehikel auf die Gewebe aufklotzen, die man später durch irgend einen Kunstgriff zur Gerinnung oder Verhärtung bringt; so z. B. mit alkalischen Käsestofflösungen: diese Caseinfarben werden durch Sauerbäder fixirt; so ferner durch Wasserglas.

Die Klotzfarbe leistet eigentlich keine Färbung der Gewebe mehr und bildet den Uebergang zur rein mechanischen Auftragung der Farbe, wie sie beim Anstrich und gewöhnlichen Farbendruck stattfindet.

Viele Farben und Nüancen erzielt der Färber nicht in einer einzigen Flotte, sondern als sogenannte Combinationsfarben in mehreren Flotten; häufig werden dabei ganz verschiedene Methoden der Farbenfixirung angewandt, z. B. ein indigoküpenblaues Tuch wird mit Thonerdesalzen mordirt und in einer Wauflotte ausgefärbt, um echtfarbiges dunkelgrünes Tuch zu erhalten. Die Combinationsfarben lassen sich aber auch zur bloßen Steigerung der Echtheit benutzen und sind in dieser Hinsicht noch viel zu wenig gewürdigt; z. B. ein küpenblaues Tuch wird mit Eisensalzen mordirt und in Ferrocyanwasserstoffsäure (gelbes Blutlaugensalz mit Wein- oder Schwefelsäure) ausgefärbt. In dem Gewebe befindet sich nun Indigo und Pariserblau, Eisencyanurcyanid als Farbe fixirt. Chlor und Salpetersäure, welche den Indigo zerstören, lassen das Pariserblau unverändert, schwächere Laugen, welche das Pariserblau rostig verfärben, greifen das Küpenblau des Indigo nicht an, und die Combinationsfarbe hat somit an Echtheit bedeutend gewonnen.

Bei der topischen Färberei oder dem Zeugdruck kommen noch einige eigenthümliche Operationen in Betracht, die hier eine kurze Besprechung finden müssen; man kann folgende Fälle unterscheiden:

Zeugdruck. 1) Das Zeug wird im Ganzen mordirt oder gebeizt und die Farbe mit dem passenden Verdickungsmittel in geeigneter Form nach Mustern aufgedruckt. Wird das Zeug hierauf gewaschen und gespült, so ist es an den Stellen des Druckmusters adjectiv gefärbt; der Grund ist je nach der Natur der Beize entweder weiß oder gelb bis bräunlich und selbstverständlich geeignet, neue Druckmuster in anderer Farbe aufzunehmen. 2) Die Beize wird mit dem geeigneten Verdickungsmittel aufgedruckt, das so in Mustern mordirte Zeug wird durch eine Flotte einer adjectiven Farbe durchgenommen, hierauf gewaschen und gespült. Die Flottenfarbe vermochte nur dort anzugreifen, wo das Zeug gebeizt war, also an der Stelle der Druckmuster. Man erhält somit farbige Muster auf weißem Grunde. 3) Farbe und Beizmittel wird im richtigen Verhältnisse gemischt und mit einem passenden Verdickungsmittel aufgedruckt; auch hier entstehen, jedoch in einer einzigen Operation, farbige Muster auf weißem Grunde. 4) Das Zeug wird mit einer sogenannten Reservage oder Deckpappe, Schutzpappe bedruckt und hierauf mordirt; wird die chemische Natur der Reservage so gewählt, daß sie das Angreifen der Beize an den bedruckten Stellen vereitelt, so wird nur der Grund des Zeuges mordirt und bei der darauf folgenden Behandlung in der Flotte einer adjectiven Farbe gefärbt; es entstehen somit weiße Muster auf farbigem Grund. 5) Wird das Zeug zuerst im Ganzen mordirt, hierauf mit Reservage bedruckt und nun in adjectiver Flotte behandelt, so erscheint derselbe Effect, nämlich weiße Muster auf farbigem Grunde, nur mit dem Unterschiede, daß die bedruckten Muster bereits mordirt sind; wird daher das gereinigte Zeug nach Entfernung der Reservage in einer andersfarbigen adjectiven Flotte behandelt, so greift die Farbe an dem mordirten Muster kräftig an, während sie je nach Umständen den farbigen Grund entweder nur nüancirt oder entsprechend umfärbt; und so entstehen farbige Muster auf farbigem Grunde. 6) Wird ein Zeug mit einer passenden Reservage (Oxydationsmittel, Kupfersalze) bedruckt und so durch die Küpe genommen, so entstehen weiße Muster auf echt küpenblauem Grunde, da die Küpe an den reservirten Stellen des Musters nicht angreift. 7) Wird das Zeug mit obiger Reservage bedruckt, der man aber früher ein passendes Mordant zugesetzt hat, und dann in der Küpe behandelt, so entstehen zwar auch weiße Muster auf küpenblauem Grunde, aber mit dem Unterschiede gegen früher, daß sie mordirt sind. Nimmt man das Zeug nach Entfernung der Reservage durch eine geeignete adjective Flotte, so greift die adjective Farbe wohl am Muster, nicht aber am küpenblauen Grunde an, da derselbe nicht mordirt ist. 8) Färbt man ein Zeug einfarbig in der Küpe und bedruckt es dann mit einer Enlevage, d. h. mit einem verdickten Bleich- oder Aetzmittel, welches die Farbe zerstört, so entstehen weiße Muster auf blauem Grunde. 9) Mischt man der obigen Enlevage früher ein passendes Beizmittel zu und bedruckt damit das einfarbig küpenblaue Zeug, so entstehen mordirte weiße Muster auf küpenblauem Grunde, die sich nach Durchnahme des Zeuges, von dem die Enlevage entfernt wurde, in einer passenden adjectiven Farbflotte, in farbige Muster auf küpenblauem Grunde verwandeln. 10) Mordirt man ein Zeug im Ganzen und druckt dann eine Enlevage auf, welche das Beizmittel dem Stoffe entzieht, so erhält man beim Ausfärben in einer adjectiven Flotte weiße Muster auf farbigem Grunde. 11) Färbt man ein Zeug einfarbig in adjectiver Flotte und bedruckt dasselbe hierauf mit einer Enlevage, die wie Bleichkalk ꝛc. zwar die Farbe zerstört, aber die Mordirung nicht hinwegnimmt, so erhält man mordirte weiße Muster auf farbigem Grunde, die sich bei abermaliger Behandlung in einer geeigneten adjectiven Farbflotte und unter entsprechender Nüancirung des Grundes ausfärben lassen. 12) Die Fixirung der Dampf- und Klotzfarben, die schon früher bei den Hauptarten der Färberei besprochen worden, vervollständigt alle Einzelfälle des Zeugdrucks.

Die auf was immer für eine Art auf dem Gewebe fixirte Farbe muß in vielen Fällen einem doppelten Processe unterzogen werden, dem Nüanciren und dem Aviviren. Das Nüanciren verändert das Wesen der Farbe oder den Ton derselben, d. h. wissenschaftlich gesprochen: die Brechbarkeit der Strahlen des farbigen Lichtes, das die gefärbte Fläche reflectirt; die Brechbarkeit kann erhöht und verringert werden, im Allgemeinen wird sie durch schwache Sauerbäder, durch Zinnchlorid erniedrigt, durch alkalische Bäder, durch Blei- und Kupfersalze er-

höht. Das Aviviren, Schönen oder Schauen der Farben ändert nichts an der Brechbarkeit der Strahlen, also an dem Ton der Farbe, sondern dient nur dazu, die Lichtfülle, das Feuer und den Glanz zu erhöhen und die Farbe zu reinigen. Seifenbäder, verdünnte Lösungen von Thonerdesalzen sind die häufigsten Avivagen, jedoch können Salze, Säuren und Alkalien, welche gewisse Farben kräftig nüanciren, andere Farben bloß aviviren.

Praktische Operationen der Färberei. Vor Allem handelt es sich hier um die Herstellung der verschiedenen Farbenbäder. Wo sich die betreffenden Farbstoffe in einer Form und einem Zustande der Reinheit im Handel vorfinden, die es gestattet, sie unmittelbar in Wasser aufzulösen, um sie sofort zum Färben benutzen zu können, da wird namentlich jener Färber, dessen Geschäft keine großartige Ausdehnung besitzt, gut daran thun, sich dieser Handelswaaren zu bedienen, da im Kleinen eine so vortheilhafte und vollständige Erschöpfung der Rohstoffe, wie sie im Großen ausführbar ist, nie gelingt. Bei den Extracten der Farbhölzer kommt aber Alles darauf an, daß sie bei möglichst niederer Temperatur und vollkommenem Abschlusse der Luft erzeugt werden, weil sie nur dann den Farbstoff oder das Chromogen in unverändertem Zustande enthalten und reine, frische und feurige Farben zu liefern vermögen; ja, gewisse Materialien werden die Darstellung eines Extractes erfolgreich nie gestatten, wie z. B. das Cambaholz oder Barwood, welches stets direct mit den Zeugen im Färbekessel behandelt wird.

Die Farbhölzer werden in zinnernen, kupfernen oder selbst eisernen Kesseln gewöhnlich mit der zehnfachen Menge Wasser bei anfänglich gelinder, später bis zum Sieden steigender Hitze extrahirt; die Erhitzung erfolgt entweder durch directe Feuerung oder, um vor jeder Gefahr eines Anbrennens sicher zu sein, durch Dampfeinströmung; manche leicht extrahirbare Hölzer bindet man wohl auch in ein leinenes Tuch ein und hängt sie so in den Kessel mit siedendem Wasser; die zweiten Decocte, die man zur Erschöpfung des Farbholzes anstellen muß, werden nicht direct zum Färben, sondern zum Extrahiren benutzt. (Die Extraction der Farbhölzer in großem Maßstabe wurde bereits oben S. 629 ff. beschrieben.)

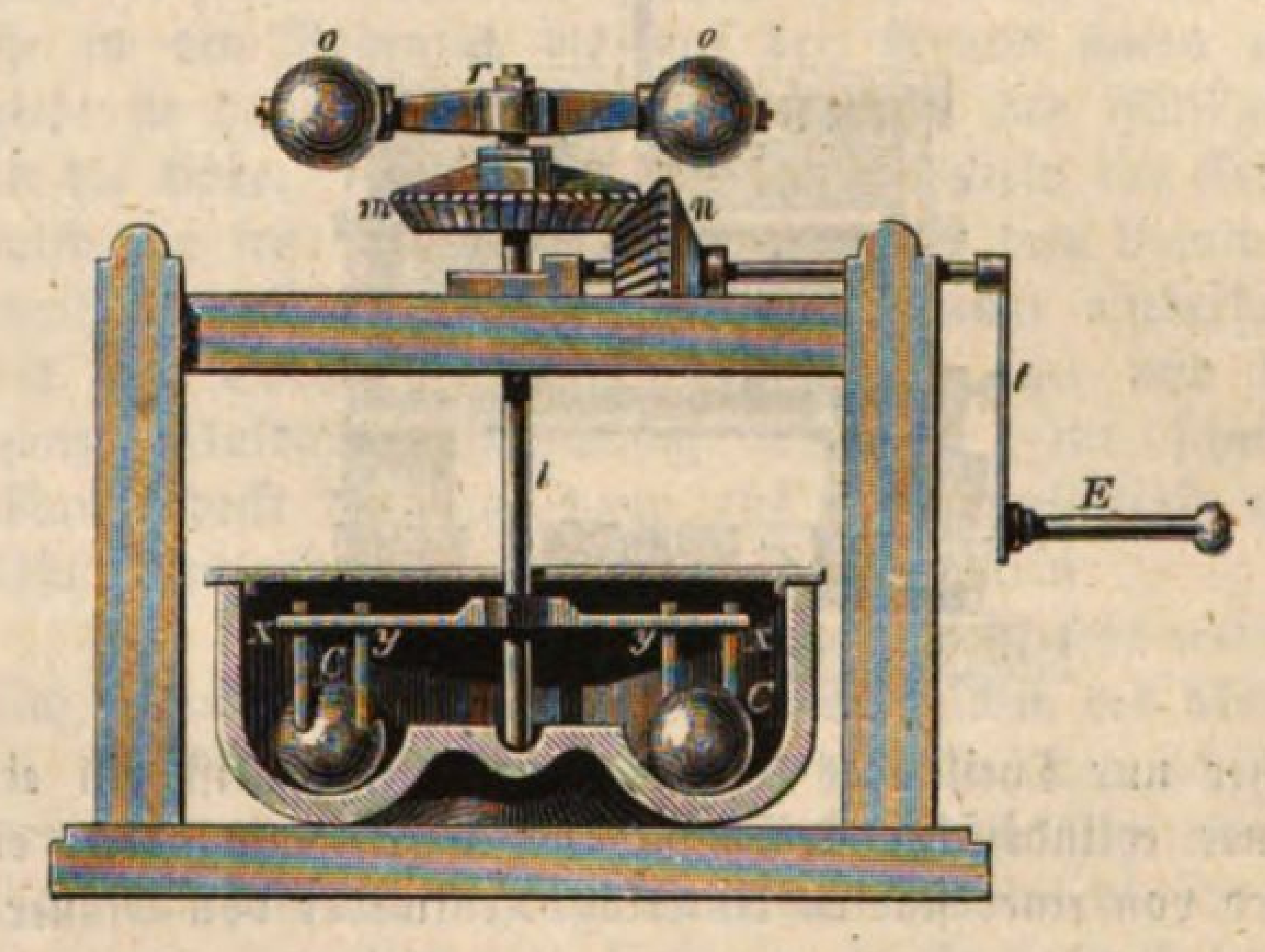
Eine von der allgemein üblichen Extraction der Rohstoffe der Färberei mittelst kochenden Wassers zur Herstellung der gewöhnlichen Flotten ganz abweichende Behandlung erfährt der Indigo in der Blaufärberei, er wird entweder als Küpe oder als Sächsischblau gefärbt.

I. Indigoküpen. Die Indigoküpe ist eine Auflösung von Indigweiß oder reducirtem Indigo in schwach alkalischer Flüssigkeit. Man unterscheidet warme oder Gährungsküpen, welche hauptsächlich zum Färben der Wolle dienen, und die kalten Küpen, die hauptsächlich auf Baumwolle und Seide Anwendung finden.

Die warmen oder Gährungsküpen zerfallen wieder in die Waid- oder Pastelküpen und in die Kleienküpen. Bei den ersteren wird die Gährung durch die organischen Substanzen des Waids und des Krapps eingeleitet, bei den letzteren waidfreien Küpen durch die Kleie. Jede Buttersäure-Gährung, welche Wasserstoffgas neben Kohlensäure entwickelt, ist zur Reduction des Indigos in warmer Küpe geeignet.

Vor dem Anstellen der Küpen bedarf der Indigo einer besonderen Zubereitung. Er kommt im Handel in großen Stücken oder als grobes Pulver vor, in diesem Zustande wird er sich nicht in den Flüssigkeiten zertheilen lassen; er wird, je nach den Sorten, entweder oben auf der Flüssigkeit schwimmen, oder zu Boden fallen und sich daher der Zersetzung entziehen oder diese doch so schwierig machen, daß sie eine sehr lange Zeit erfordern würde. Man verwandelt ihn daher in ein sehr zartes Pulver und zerreibt dieses zu gleicher Zeit so mit Wasser, daß der Indigo schon in der Flüssigkeit vertheilt in die Küpe kommt. Man hat zu diesem Zwecke eigene Mühlen construirt. Der Haupttheil der Indigomühle (Fig. 583) ist ein eiserner Kessel, in dem mehrere schwere Kanonenkugeln durch ein Triebwerk in Umdrehung versetzt werden. Der eiserne Kessel kann durch einen Deckel verschlossen werden und steht in einem großen, aus starken Bohlen construirten Kasten, durch dessen Deckel eine Spindel geht, die einestheils mit einem eisernen Triebwerk, anderentheils in dem Kessel mit einem Rahmen in Verbindung

Fig. 583.

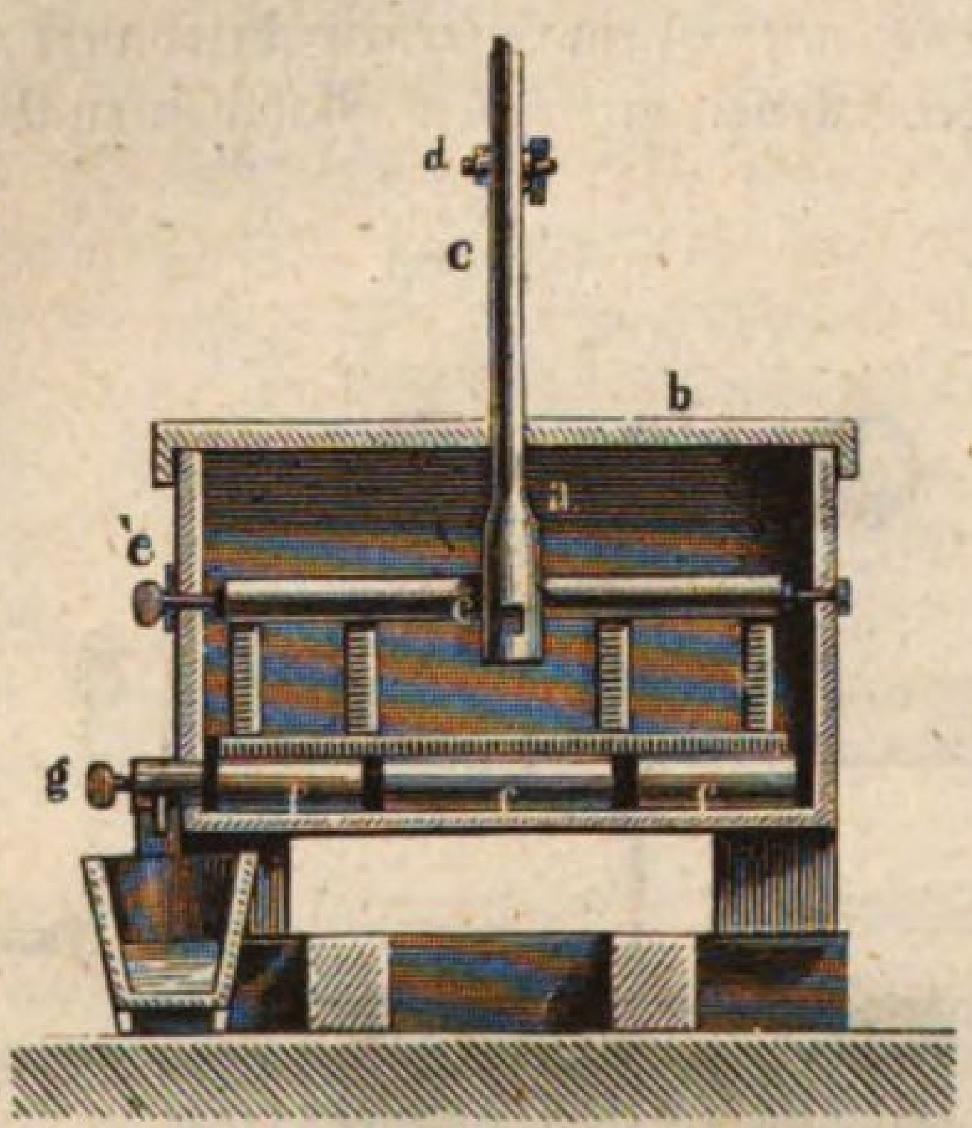


steht. E ist eine Kurbel, durch deren Umdrehung das Kegelzahnrad n in Bewegung gesetzt wird. Dieses greift in das zweite Rad m, welches auf der Spindel l sitzt. Der Balancier r mit den Kugeln o dient dazu, die Bewegung, welche durch den Widerstand gehemmt werden könnte, gleichmäßiger zu machen. Die Spindel ruht im unteren Theile des Kessels in einer Büchse, sie ist mit vier eisernen Armen xx versehen, diese haben jeder zwei Zinken y'' von Eisen, welche die Kugeln CC vor sich herschieben, sobald die Kurbel E gedreht wird. In dem Deckel des hölzernen Kastens ist eine Oeffnung angebracht, durch diese läßt sich die eine Hälfte des Deckels des eisernen Kessels abnehmen, wenn man die Mühle speisen will. Man bringt dann je nach der Größe des Apparats eine größere oder kleinere Menge Indigo hinein und gießt so viel Wasser hinzu, daß der Kessel ungefähr halb voll wird. Wenn man den Indigo zur Anstellung der Potascheküpen gebrauchen will, so thut man wohl, etwas Potasche mit in die Mühle zu bringen, da diese manche Bestandtheile des Indigos

löst und so die Zerkleinerung erleichtert. Nachdem der Apparat gefüllt ist, setzt man die Kurbel anfangs sehr langsam in Bewegung, die Kugeln zerdrücken und zerquetschen den Indigo bald zu einem feinen Pulver, dann verstärkt man die Motion, die hinreichend feinen Theile werden dadurch im Wasser aufgeschlämmt, während die gröberen am Boden liegen bleiben und allmälig von den Kugeln zerrieben werden. Nachdem Alles völlig gleichmäßig geworden ist, öffnet man einen Hahn am Boden des Kessels, der in unserer Zeichnung aber nicht sichtbar ist, und läßt die Flüssigkeit in einen darunter gestellten Kübel ablaufen. Der Indigo ist so für den Gebrauch fertig.

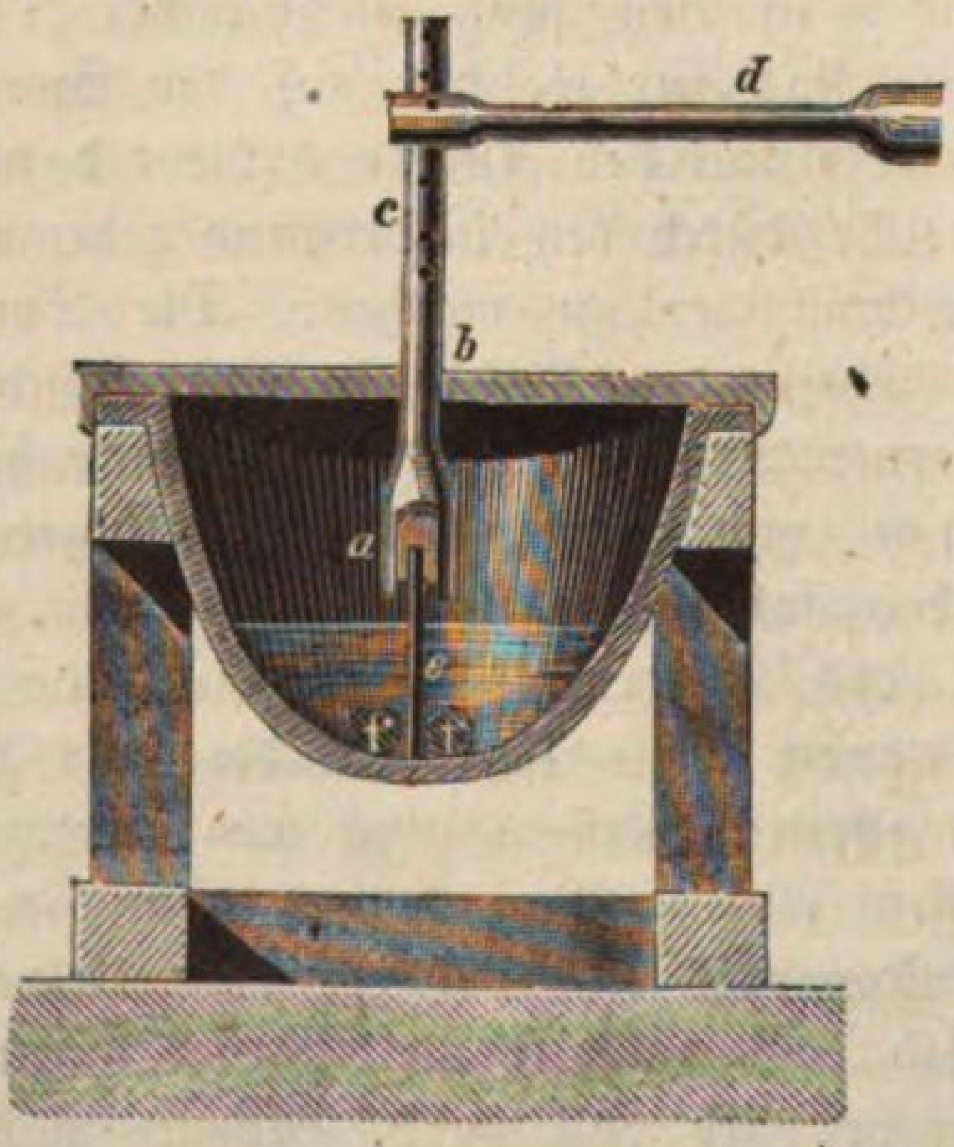
Eine andere Construction der Mühle ist in den Fig. 584 und 585 in zwei verschiedenen rechtwinklig zu einander stehenden Durchschnitten dargestellt. Dieser Apparat unterscheidet sich von dem vorhergehenden namentlich dadurch, daß das Mahlwerk keine kreisförmige, sondern eine hin- und hergehende Bewegung hat und

Fig. 584.



daher nur Theile des Kreises beschreibt. *a* ist ein eiserner cylindrischer Kessel mit hohen Seitenwänden; er wird von einer starken Unterlage, entweder von Mauer-

Fig. 585.



werk oder von Bohlen getragen. Er kann durch einen eisernen Deckel *b* verschlossen werden; dieser besteht aus zwei Theilen, die mit einem solchen Ausschnitt versehen sind, daß die Stange *c* sich darin hin- und herbewegen kann. Die Stange *c* ist so aufgehängt, daß sie in einer Richtung frei schwingen kann, sie ist mit einer Zugstange *d* versehen; diese kann je nach Bedürfniß höher oder niedriger gestellt werden und wird durch irgend einen Mechanismus stets vorwärts und rückwärts bewegt. Die Stange *c* trägt an ihrem unteren Ende ein Rahmenwerk *e*, an welchem sechs eiserne Walzen, drei auf jeder Seite, liegen. Indem man die Stange *a* anzieht, wird der Rahmen *e* die einen drei Walzen in der einen Richtung an den Wänden des Kessels hinantreiben, diese zerquetschen den Indigo und treiben dann durch Gewicht den Rahmen, sobald die ziehende Bewegung aufhört, in die perpendiculäre Lage zurück und geben den anderen drei Walzen einen Anstoß, der, durch eine schiebende Bewegung des Rahmens unterstützt, jene den entgegengesetzten Weg machen läßt. Wenn der Apparat einmal im Gange und der Indigo in Pulver verwandelt ist, so ist nicht mehr viel äußere Kraft erforderlich, da die Walzen durch ihr eigenes Gewicht und den Fall, welchen sie bei jedem Rückgange machen, schon dazu beitragen, die Motion zu erhalten. Um dem Rahmen einen regelmäßigen Gang zu geben, sind an den beiden Endwänden des Kessels Schienen *e'* angebracht, in denen er schwingt. Der Indigo wird in diesem Apparat ebenfalls mit Wasser zerrieben. Nach Beendigung der Operation öffnet man den Hahn *g*, um die Flüssigkeit abzulassen. Der Hahn ist durch eine Schraube verschlossen, die bis an die Wand des Kessels geht. Hierdurch vermeidet man, daß beim Mahlen sich Stückchen Indigo in die Röhren pressen, diese somit verstopfen und selbst der Zerkleinerung entgehen.

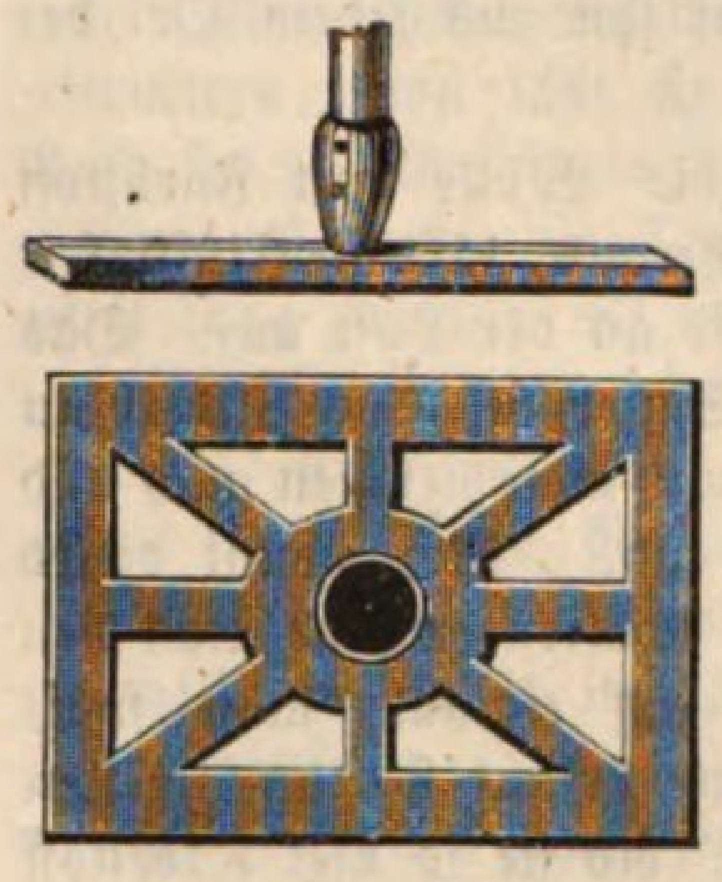
Die Anstellung der Indigküpe geschieht in großen Kesseln von 8 bis 9 Fuß Tiefe und 6 bis 7 Fuß Durchmesser; sie sind entweder von Kupfer, Eisen oder Holz construirt; das letztere kann man aber nur anwenden, wenn man die Küpen durch Dampf erwärmen kann. Die Größe der Küpen macht das Verarbeiten der Stoffe leichter und verhindert auch, daß die Flüssigkeit nach dem Erwärmen zu rasch abkühle, da das Erkalten einer so großen Menge von Fluidum eine sehr lange Zeit erfordert. Um dieses noch mehr zu verhindern, umgiebt man stets den Kessel mit Mauerwerk oder einem sonstigen schlechten Wärmeleiter. Im oberen Theile des Mauerwerks ist eine Feuerung angebracht, mit einem Zuge, der rund um den Kessel geht. Man kann von hier die Flüssigkeit nachwärmen, ohne daß das Feuer mit dem Bodensatze in Berührung kommt. Man könnte die Heizung nicht gut unten anbringen, da der Bodensatz zu fest auf dem Grunde des Kessels liegt, dieser würde anbrennen und so die ganze Küpe verderben, oder er würde ein solches Stoßen veranlassen, daß ein großer Theil der Flüssigkeit aus dem Kessel herausgeschleudert würde. So unzweckmäßig es auch ist, eine Flüssigkeit von oben zu heizen, wenn es auf eine gleichmäßige Erwärmung ankommt, so muß man sich doch dieses Verfahrens bedienen, wenn man keine Dampfheizung hat. Es ist jedem Färber zu rathen, sich hierauf einzurichten, da man mit den geringsten Kosten und fast ohne Mühe alle die Operationen verrichten kann, die sonst bei offenem Feuer vorgenommen werden müssen.

Kohlen verursachen stets Staub, Schmutz und Qualm, die gefährlichsten Feinde der Färber, welche man nie zu fürchten braucht, wenn man außerhalb des Färberaums einen Dampfkessel, dessen Dimensionen sich nach dem Umfange des Betriebes richten müssen, anlegt. Durch ein Oeffnen des Dampfhahnes hat man dann augenblicklich Wärme in jedem zu verwendenden Kessel, Bottich oder wo sonst das Bedürfniß ist, man läuft nie Gefahr, eine Flüssigkeit zu überheizen, beim Extrahiren von Hölzern ist das langweilige Umrühren fast unnöthig, da durch den einströmenden Dampfstrahl hinreichende Bewegung in der Flüssigkeit erlangt wird. Ebenso momentan, als man die Erwärmung eintreten läßt, kann man sie nach vollendeter Operation durch Schließen des Hahnes wieder aufheben. Bei den Küpen, wo es namentlich auf eine andauernd unterhaltene Wärme ankommt, kann man die Dampfheizung auf zweierlei Weise bewirken. Man bringt entweder in der Mitte des Kessels ein ringförmig gebogenes, von Zoll zu Zoll mit Löchern versehenes Dampfrohr an. Sobald man eine Erwärmung eintreten lassen will, öffnet man den Hahn, der Dampf wird dann aus allen Löchern hervordringen und die Flüssigkeit gleichmäßig erwärmen. Durch das Ausströmen des Dampfes wird das ganze Liquidum ziemlich heftig bewegt, man läßt daher am besten den Dampf dann zuströmen, wenn man den Bodensatz gerade aufgerührt hat, da sonst eine Trübung stattfinden würde. Sollte dieses nicht conveniren, so kann man eine spiralförmig gebogene Röhre von Kupferblech, eine Schlangenröhre, in die Küpe legen. Der Dampf kommt vom Kessel und giebt in jeder Windung des Rohrs mehr von seiner Wärme ab, bis er endlich unten als Wasser abfließt. Man gewinnt dann eine ziemlich bedeutende Masse destillirtes Wasser, wodurch die Kosten der Feuerung gedeckt werden, da man es sonst, wenn man keinen Kessel hätte, von Andern beziehen müßte, indem man für manche Operationen häufig nur das reinste Wasser gebrauchen kann. In manchen Färbereien hat man noch eigene Kessel zum Nachwärmen der Küpe, man füllt dann einen Theil der klaren Flüssigkeit in diesen Kessel, bringt ihn zum Sieden und läßt ihn wieder in die Küpe zurückfließen. Wie unpraktisch dieses Verfahren ist, brauchen wir wohl nicht zu bemerken, da hier gerade der Umstand eintritt, welchen ein rationeller Färber am meisten vermeidet, nämlich der Contact der Luft, durch welchen das Indigweiß in Blau verwandelt wird, und so eine neue Reduction erfordert.

Jede Küpe ist mit einem gut schließenden Deckel versehen, der noch mit wollenen Tüchern bedeckt wird, einestheils, um der Luft so wenig wie irgend möglich den Zutritt zu gestatten, anderentheils aber auch, um die Wärme nicht durch unnöthige Ausstrahlung zu verlieren. Da es erforderlich ist, sich von Zeit zu Zeit von dem Zustande der Küpe zu überzeugen, so hat man im Deckel einzelne kleine, durch Schieber verschließbare Oeffnungen angebracht. Man öffnet auch nicht einmal den ganzen Deckel, wenn man die Ingredienzien oder die zu färbenden Stoffe in die Küpe bringt. Man entfernt dann nur einen Theil des Deckels, der zu diesem Zwecke entweder aus mehreren Stücken besteht oder mit in Scharnieren beweglichen Klappen versehen ist.

Eine der am häufigsten wiederkehrenden Operationen bei der Küpenarbeit ist das Aufrühren des Bodensatzes, welchen die Färber mit dem technischen Ausdrucke das Mark bezeichnen. Dies geschieht, theils um die unlöslichen Substanzen mit neuen Mengen der Flüssigkeit in Berührung zu bringen, theils um neu hinzugefügte Substanzen innig mit den übrigen zu vermischen und die gegenseitige Zersetzung zu befördern. Man bedient sich zum Aufrühren einer Krücke, deren unterer Theil in Fig. 586 dargestellt ist. Sie besteht in einer hölzernen Stange, die so lang ist, daß sie noch 4 bis 5 Fuß aus der Küpe herausragt, wenn ihr unterer Theil auf dem Boden derselben steht. An dem einen Ende ist eine durchbrochene gußeiserne Platte, die in unserer Figur gezeichnet ist, rechtwinklig gegen die Achse der Stange angebracht. Man stellt gewöhnlich drei Arbeiter an, um die Flüssigkeit so rasch als möglich in Bewegung zu versetzen, jeder derselben taucht seine Krücke in die Flüssigkeit, läßt sie in den Bodensatz bis auf den Grund sinken und zieht sie dann rasch bis zur Oberfläche der Flüssigkeit in die Höhe. Durch ein gelindes Schütteln der Krücke wird die feste Substanz gleichförmig in dem Liquidum vertheilt. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis der Boden der Küpe vollkommen frei und das ganze Fluidum gleichmäßig trübe zu sein scheint. Man bedeckt die Küpe dann auf das Sorgfältigste und läßt Alles erst sich ruhig am Boden sammeln.

Fig. 586.



Eine vollkommene Klarheit der Küpe ist sehr wesentlich, denn würden noch einzelne Partikelchen des Marks in der Flüssigkeit schwimmen, so würden sie, sich auf dem Zeuge ablagernd, Flecken und Ungleichheiten der Farbe verursachen. Aus demselben Grunde dürfen die Zeuge nie den Bodensatz berühren, da sie dadurch sofort eine Trübung herbeiführen würden. Um dieses zu vermeiden, legt man einen Fuß über dem Mark einen Ring von Eisen, der durch ein Netzwerk von starkem Bindfaden gewissermaßen einen falschen Boden bildet, und trennt so den Bodensatz von den Stoffen. Man nennt diesen Ring die Trift.

Die Stoffe dürfen nie in trocknem Zustande in die Küpe gebracht werden, da sie sonst zu viel atmosphärische Luft mit sich führen würden. Die Luft würde dann eine Oxydation des Indigweiß veranlassen und es als Indigblau präcipitiren, ehe es mit der Faser verbunden wäre. Man leidet dann einen Verlust an Indig, da sich die niedergeschlagenen Theile nur locker an die Faser hängen und beim späteren Waschen entfernt werden, und erhält auch nie eine gleichmäßige Farbe. Deshalb bringt man die Wolle stets erst in einen Kessel mit lauwarmem Wasser und weicht sie darin vollkommen ein, bis alle Luft aus ihren Poren verdrängt ist. Arbeitet man mit Flockwolle, so stellt man sie in einem Korbe in den Kessel und läßt die Flüssigkeit nachher gut ab-

tropfen, ehe man sie in die Küpe bringt. Gewebe werden nach dem Einweichen aufgehängt und mit Schlagstöcken geklopft, damit das überschüssige Wasser entfernt werde. Man schlägt sie dann locker in ein Netz, legt sie darin in die Küpe, so daß der Stoff vollkommen von der Flüssigkeit bedeckt ist, und befestigt das Netz mittelst Seilen außerhalb des Kessels. Flockwolle wird ebenfalls in feinen Netzen oder in Körben in die Küpe gebracht. Viele Bewegung der Stoffe in der Flüssigkeit ist eher schädlich als nützlich, da die Wolle den Farbstoff von selbst mit großer Begierde absorbirt. Sie entzieht ihn der Küpe nicht allein an der Stelle, wo sie gerade befindlich ist, sondern sie nimmt ihn aus jedem Ort der Flüssigkeit auf.

Nach zwei Stunden ist die Wolle mit Farbstoff gesättigt, man zieht sie dann heraus, läßt die Flüssigkeit abtropfen und hängt die Stoffe an der Luft auf. Das Indigweiß absorbirt sehr rasch Sauerstoff, das Indigblau befestigt sich auf den Zeugen und diese nehmen nach und nach eine schöne blaue Farbe an. Man nennt dieses das Vergrünen der Stoffe. Selten erreicht man den gewünschten Grad der Farbe auf einmal; man spült die Stoffe dann in Wasser und bringt sie zum zweiten und dritten Mal in die Küpe, bis sie so viel Farbstoff aufgenommen haben, daß die gewünschte Farbe erzielt ist.

Zum Schönen der Farbe, d. h. zur Erhöhung des Glanzes und Lüstre der Nüance nimmt man die Stoffe nach dem Vergrünen gewöhnlich durch ein Säurebad, welches aus verdünnter Salzsäure besteht, diese löst alle Kalktheile, welche sich mit auf der Faser befestigen, auf und entfernt so einen gewissen dumpfen Schein, welchen der Kalk stets hervorbringt.

Die Färber bedienen sich bei Anstellung der Küpen sehr verschiedener Quantitäten der Materialien, daher ist es schwer, bestimmte Vorschriften zu geben. Wir werden uns hier an die von Dumas aufgestellten halten; man ist sicher, bei Befolgung derselben ein gutes Resultat zu erhalten.

1) Die Waid-, Indig- oder Pastelküpe. Die Gährung erregenden Substanzen dieser Küpe sind, wie wir oben gesehen haben, der Waid, der Krapp und die Kleie, außerdem fügt man noch Kalk hinzu. Der Waid liefert bei der Gährung namentlich Buttersäure und Ammoniak, der Krapp, durch seinen Zuckergehalt, Essigsäure und die Kleie Milchsäure, der Krapp und der Waid enthalten noch alkalische Salze. Durch den Kalkzusatz werden alle Säuren gebunden und die Alkalien in Freiheit gesetzt und können so als Lösungsmittel des Indigweiß dienen.

Die Größe der Pastelküpe ist gewöhnlich 8 bis 9 Fuß Tiefe bei einem Durchmesser von 6 bis 7 Fuß. Man bringt in diese 200 Pfd. Pastel. Mit dem Namen Pastel bezeichnet man die beste Sorte Waid, welche im südlichen Frankreich wächst, zum Unterschiede von den übrigen Sorten, die man schlichtweg Waid nennt. In einem nebenstehenden Kessel hat man unter der Zeit schon das nöthige Wasser zum Sieden erhitzt; man läßt es dann auf den Waid fließen. Nachdem der Kessel angefüllt ist, fügt man 20 Pfd. gemahlenen Krapp, 6 bis 8 Pfd. Kleie und 6 bis 8 Pfd. gebrannten und zu Milch gelöschten Kalk hinzu. Man bedeckt die Küpe dann und läßt sie ruhig stehen. Manche Färber zerkleinern die Pastelkugeln vor ihrer Anwendung, dieses ist aber nicht vortheilhaft, da die Gährung dann leicht zu heftig wird; man läßt sie daher in dem Zustande, wie sie in den Handel kommen, und wird beobachten, daß sie dann eine länger dauernde Wirkung haben, als die zerkleinerten. Nach drei Stunden öffnet man die Küpe, rührt den Bodensatz auf und fügt je nach Bedürfniß noch etwas Kalk hinzu. Das Rühren wird während 24 Stunden alle 3 Stunden wiederholt, oder wenigstens so lange, bis deutliche Gährungserscheinungen eintreten. Man erkennt dieses daran, daß ein schwach ammoniakalischer Geruch sich mit dem dem Waid eigenthümlichen mischt. Die Flüssigkeit, welche bis dahin braun war, nimmt eine röthlich gelbe Farbe an. Gasblasen steigen auf, diese zerplatzen nicht mehr sofort wie sie an die Oberfläche kommen, sondern vereinigen sich zu einem blauen Schaume, den man in der Kunstsprache die Blume nennt. An der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen sich schwärzlich blaue Streifen, die Adern. Eine kleine Menge der Flüssigkeit mit Luft geschüttelt, nimmt rasch die blaue Farbe des Indigos an, sie vergrünt. Alles dieses sind Zeichen, daß die Umbildung des Indigos, welcher im Waid enthalten ist, im Gange ist, man rührt dann die Flüssigkeit nochmals auf und fügt 20 Pfd. mit Wasser angeriebenen Indigo hinzu. Je nach dem Zustand der Küpe versetzt man sie dann noch mit Kalk; sollte die Gährung zu stürmisch werden, so ist mehr Kalk erforderlich, da ein gewisser Ueberschuß von Kalk einen Theil der gährungserregenden Substanzen unwirksam zu machen scheint; sollte sie aber sehr nachgelassen haben, so kann man schon zu viel Kalk zugesetzt und so die Gährung gestört haben, man fügt dann etwas Kleie hinzu. Zeichen des guten Ganges der Küpe sind, wenn eine Probe gut vergrünt, wenn sich eine kräftige Blume bildet und namentlich ein angenehmer, nicht stechender und auch nicht süßlicher Geruch. Dieser tritt aber erst allmälig ein, etwa nach 6 bis 8 Stunden und nach häufigem Umrühren. Eine Probe des Marks hat dann eine grüne Farbe, die an der Luft rothbraun wird. Man hängt dann einen wollenen Lappen, den Stahl, in das Bad; wenn dieser nach dem Herausnehmen gut vergrünt, kann man sicher sein, daß Alles in gutem Zustande ist, und kann dann anfangen zu färben. Man eröffnet die Küpe mit einigen Stücken wollenem Zeug, bei denen wenig auf die Schönheit der Farbe ankommt, denn die ersten Zeuge fallen nie so schön aus, als die späteren. Dies kommt daher, daß die gelben Farbstoffe des Waids ebenfalls mit von der Faser aufgenommen werden; diese ertheilen ihr eine grünlich gelbe Farbe. Diese scheinen eine noch größere Affinität für die Wolle, als der Indigo zu haben, denn sie werden vorzugsweise im Anfange fixirt, während später die Küpe von diesen Substanzen erschöpft zu sein scheint. Nachdem diese Stoffe herausgenommen sind, bringt man die zu färbenden Tücher oder die Wolle in die Küpe. Man nennt jede Beschickung derselben eine Tracht. Sie bleiben eine, höchstens zwei Stunden darin, weil sie dann völlig

gesättigt sind. Sobald sie aus dem Bade kommen, hängt man sie zum Vergrünen auf.

Die französischen Militairtuche werden in einer Küpe von 8½ Fuß Tiefe und 5 Fuß Durchmesser gefärbt. Man bringt 360 bis 400 Pfd. Pastel hinein, füllt die Küpe mit siedendem Wasser, fügt dann 22 Pfd. Krapp, 18 Pfd. Wau und 13 Pfd. Kleie hinzu und erhält das Ganze eine halbe Stunde lang im Sieden. Die Masse wird heftig umgerührt und einige Eimer voll kaltes Wasser hinzugefügt, wodurch die Flüssigkeit aber nicht unter 60° abgekühlt werden darf. Die Küpe wird dann bedeckt und sechs Stunden lang stehen gelassen, man rührt sie noch mehrere Male, bis sich blaue Adern zeigen, dann fügt man 6 bis 8 Pfd. gelöschten Kalk hinzu.

Die Farbe der Küpe wird allmälig bläulich werden, sobald dieses eintritt, fügt man den Indigo hinzu. Die Menge des Indigos richtet sich immer nach der Farbe, welche man dem Zeuge zu geben wünscht, und nach der Qualität desselben.

Für 100 Pfd. mittelfeiner Wolle nimmt man gewöhnlich 10—12 Pfund.
„ „ „ gewöhnlicher „ nimmt man gemeiniglich 8—10 Pfund.
Für 120 Meter Tuch gebraucht man dieselbe Menge wie im Vorigen angegeben ist.

Die Küpen können lange Zeit gebraucht werden, man braucht sie nur alle zwei bis drei Tage mit Indigo und Kalk zu versetzen — speisen — und darauf zu achten, daß sie stets in gutem Gange bleiben. Nach Verlauf von mehreren Monaten wird sich das Mark zu sehr sammeln; man braucht dann nur mit einem Schöpfer eine Portion davon herauszunehmen, ohne den Gährungsproceß zu beenden. Zuletzt färbt man die Küpe aus, man fügt keinen Indigo mehr hinzu und verwendet sie namentlich zu hellen Nüancen, da sie für dunkle Farbentöne dann nicht mehr genug Kraft hat.

Bei einer anderen Art der Küpen, den sogenannten modificirten Pastelküpen, wendet man außer dem Kalk noch Potasche an. Diese Küpen haben gewöhnlich einen Durchmesser von 6½ Fuß und 7 Fuß Tiefe; sie werden angestellt mit 12 Pfd. Indigo, 16 Pfd. Krapp, 4 Pfd. Kleie, 8 Pfd. Kalk und 4 Pfd. Potasche.

Man füllt die Küpe zuerst mit kaltem Wasser und erwärmt dieses allmälig. Sobald es lauwarm geworden, giebt man 400 Pfd. Pastel hinzu und erhitzt dann bis auf 95°. Nach Verlauf von 4 bis 8 Stunden erscheint die Flüssigkeit braun gefärbt, an der Oberfläche erscheinen kleine Bläschen, die anfangen eine Blume zu bilden, kurz, die ersten Gährungserscheinungen treten ein. Man fügt dann die oben angegebenen Substanzen hinzu, krückt gut um und läßt drei Stunden lang stehen, nachdem der Deckel geschlossen ist. Nach Verlauf dieser Zeit wird wieder umgerührt und dieses regelmäßig alle drei Stunden wiederholt, bis die Küpe eröffnet werden kann. Sollte die Gährung heftig in Gang kommen, so rührt man häufiger, je nach dem Stadium, alle Stunde oder alle zwei Stunden, um und fügt regelmäßig Kalk hinzu, bei gutem Gange bei jedem Umrühren 2 Pfd., bei zu starker Gährung mehr, bei zu schwacher weniger. Sobald die Flüssigkeit gut vergrünt, nimmt man einige wollene Tücher einige Mal durch die Küpe, um die gelben Farbstoffe zu entfernen, und fügt nach dreistündiger Ruhe nochmals 12 Pfd. Indigo und 2 Pfd. Krapp unter kräftigem Aufrühren hinzu. Sollte nicht Kalk genug in der Küpe vorhanden sein, so fügt man noch eine Quantität hinzu, sonst rührt man nur noch einige Male um und läßt die Küpe bis zum folgenden Morgen stehen; am Tage wird dann noch oft umgerührt, von Zeit zu Zeit etwas Kalk hinzugesetzt, endlich am vierten Tage kann die Küpe eröffnet werden.

Als Wärmequelle benutzt man hier bei dieser Küpe am besten Dämpfe, welche in einem Schlangenrohr circuliren, man läßt sie nur so langsam durchstreichen, daß sie vollständig condensirt werden; auf diese Weise gelingt es leicht, die Temperatur der Küpe eine beliebige Zeit lang zwischen 40 und 50° zu erhalten.

Die Küpe wird jeden Abend mit 3 Pfd. Krapp, und alle zwei bis drei Tage mit Indigo gespeist, man kann sie auf diese Weise wenigstens drei Monate lang benutzen. Nach Verlauf dieser Zeit färbt man, unter bisweiligem Zusatz von Krapp, aus, um allen Indigo zu erschöpfen.

In Louviers und den nördlichen Theilen Frankreichs stellt man die Küpen mit einfach getrocknetem Waid, der keine Gährung erlitten hat, an. Man bringt den zerkleinerten Waid mit 2 Pfd. Indigo, 8 Pfd. Krapp und 14 Pfd. gelöschtem Kalk in die Küpe und gießt dann das kochende Wasser darauf. In dem ordinairen Waid ist so wenig Farbstoff enthalten, daß man gleich von vorn herein etwas Indigo zusetzen muß, um erkennen zu können, wenn die Gährung ihren richtigen Punkt erreicht hat. Man erkennt dieses an denselben Umständen, welche bei der Pastelküpe auftreten; sobald sie sichtbar werden, fügt man den fein gemahlenen Indigo hinzu und verfährt gerade wie bei den übrigen Küpen.

2) Die Potasche- und Sodaküpen. Die älteste dieser Küpen ist die sogenannte indische. Man stellt sie an, indem man eine Quantität Krapp und Kleie zusammen kocht und die Flüssigkeit dann mit Weinhefenasche oder Holzasche versetzt. Alles wird nochmals zwei Stunden lang zusammen gekocht, um die löslichen Bestandtheile so vollständig wie möglich auszuziehen, und dann erkalten gelassen. Nach einiger Zeit fügt man den Indigo hinzu. Wenn man 20 Pfd. Indigo verarbeiten will, gebraucht man folgende Mengen der Ingredienzien: 40 Pfd. Weinhefenasche, 12 Pfd. Krapp und 5 Pfd. Kleie. Man erhält die Temperatur zwischen 40 und 50°. Der Indigo löst sich nach 18 bis 24 Stunden auf und zeigt sich dann ganz, wie in den übrigen Küpen, durch die Blume, die Adern, die goldgelbe Farbe der Flüssigkeit, das Vergrünen u. s. w. Der Zusatz der Asche vertritt hier den Kalk, sie wirkt nur durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kali; da dieses leicht löslich ist und den größten Theil der Asche ausmacht, so hat man in diesen Küpen nie so viel Mark wie in den Waid-Indigküpen, man kann daher kleinere Gefäße anwenden. Die sonstigen Manipulationen sind bei diesen Küpen ganz dieselben wie bei den vorhergehenden, man speist von Zeit zu Zeit

mit neuem Indigo, fügt Asche hinzu; sie müssen nur früher erschöpft werden wie die anderen, da der Indigo sich nach einiger Zeit nicht mehr gut lösen will.

Bei der Anstellung der eigentlichen Potaschekûpen kocht man 5 Pfd. Krapp, 5 Pfd. Kleie und 16 Pfd. Potasche eine Stunde lang in einem kleinen Kessel, füllt die ganze Masse in die Küpe über, läßt so viel Wasser zufließen, daß man im Ganzen circa 6000 Pfd. hat, und erwärmt bis auf 50°. Nach drei Tagen wird die Gährung gewöhnlich so stark, daß man sie durch Zusatz von etwas Kalk mildern muß. Der Zusatz von Kalk hat noch den Vortheil, daß dadurch ein großer Theil des Indigbrauns, welches nachtheilig auf die Farbe wirken würde, gefällt wird.

Diese Küpen lassen sich weit besser handhaben als die Waidküpen, sie gerathen nicht so leicht in Unordnung wie diese, und erfordern nicht so viel Aufmerksamkeit, man braucht bloß von Zeit zu Zeit gleiche Theile Krapp und Indigo und zwei Theile Potasche hinzuzufügen. Sie lassen sich ebenso wenig wie die indischen Küpen lange Zeit gebrauchen; man ist gezwungen, schon nach einem Monat auszufärben. Man hat aber dagegen den Vortheil, daß sie viel rascher als die Waidküpen ihren Farbstoff abgeben und somit kräftigere Töne geben. Man kann in derselben Zeit mit einer guten Potascheküpe dreimal so viel Zeug ausfärben als mit der Waidküpe. Sie ist allerdings weit kostspieliger als die andere, allein man kann diesen Nachtheil ausgleichen, wenn man die Flüssigkeit, welche nach dem Ausfärben zurückbleibt, mit gebranntem Kalk versetzt. Dieser verbindet sich mit der Kohlensäure des Alkalis, bildet unlösliche Seifen mit den Fetten der Wolle, welche das Bad aufgenommen hat; und schlägt den größten Theil der fremdartigen Stoffe nieder. Die über dem Kalk stehende Flüssigkeit ist eine Lösung von Aetzkali, man kann diese bei Anstellung neuer Küpen statt Potasche gebrauchen.

Die in der Potascheküpe gefärbten Zeuge verlieren, nach Schubarth, beim nochmaligen Waschen mit Alkalien und Seife weniger Pigment als die in Waidküpen gefärbten, welche gute Eigenschaft sich selbst nach längerer Küpendauer erhält. Nach in Berlin angestellten Versuchen erforderten die so gefärbten Tuche beim Waschen vor dem Walken $1/3$ Seife weniger, schmutzten nach der Appretur gar nicht ab; selbst starke Tuche, Militairtuche, waren vollkommen durchgefärbt.

Die Soda- oder deutsche Küpe ist der vorhergehenden sehr ähnlich, man wendet nur statt der Potasche eine entsprechende Menge Soda und gebrannten Kalk an; man arbeitet also mit ätzendem, statt mit kohlensaurem Alkali. Die Dimensionen dieser Küpe werden aber gewöhnlich größer, als diejenigen der Potascheküpe genommen, der Durchmesser der Küpe ist $6\frac{1}{2}$ Fuß, ihre Tiefe $8\frac{1}{2}$ Fuß. Nachdem sie mit Wasser gefüllt und dieses auf 95° erhitzt ist, fügt man 20 Eimer voll Kleie, 22 Pfd. krystallisirte Soda, 11 Pfd. Indigo und 5 Pfd. gebrannten Kalk hinzu. Die Gährung kommt sehr bald in Gang, die richtige Beschaffenheit derselben läßt sich bei dieser Küpe namentlich durch den Geruch erkennen, ein geschickter Arbeiter wird hiernach am besten im Stande sein, die Küpe richtig zu leiten, indem er manchmal etwas Kalk und Soda hinzufügt, bald zur rechten Zeit umrührt, bald die Küpe in Ruhe läßt u. s. w.; man kann hierfür keine Vorschrift geben, die Erfahrung muß dem Arbeiter darin allein zu Hülfe kommen. Von Zeit zu Zeit werden neue Mengen von Indigo, Kalk und Soda hinzugefügt, um die Quantitäten, welche dem Bade durch die Wolle entzogen werden, wieder zu ersetzen. Der Verbrauch an Soda ist bei Weitem nicht so groß, als der an Indigo, die Soda wird sich daher zuletzt bedeutend anhäufen, da es erforderlich ist, immer frisches Alkali hinzuzuführen.

Der Werth der Soda ist aber zu gering, als daß man versuchen sollte, sie wieder zu gewinnen. Die Sodaküpen sind, wegen des geringen Preises der Soda, weit wohlfeiler als die Potascheküpen, sie geben bei richtiger Leitung eben so gute Resultate wie diese, ihre Behandlung erfordert aber sehr viel Vorsicht und Erfahrung, da sie sehr leicht verderben.

Die Gährungsküpen, namentlich aber die Waid- und Pastelküpen sind mancherlei Unfällen ausgesetzt; ein unkundiger Färber wird nur durch Zufall günstige Resultate erhalten, da er nicht im Stande ist, sich die mancherlei Erscheinungen und Unfälle zu erklären, und nicht weiß, wie abzuhelfen sei, wenn er Krankheiten im Gange seiner Küpe erkennt. Man hat namentlich mit zwei Unfällen zu kämpfen, die der Färber mit dem Namen schwarzgewordene und durchgegangene Küpe bezeichnet. Der erste tritt bei einem Ueberschuß, der letztere bei einem Mangel an Kalk ein.

Beim regelmäßigen Gange hat die Küpe eine weingelbe Farbe, die Blume bildet sich rasch und die einzelnen Blasen derselben vereinigen sich sehr bald wieder, wenn man sie durch Bewegung der Flüssigkeit von einander trennt; die Adern haben einen schönen indigfarbenen Schein, der Geruch ist angenehm. Alles dieses ist umgekehrt bei schwarzgewordenen Küpen, die Farbe der Flüssigkeit wird immer heller, die Blume verschwindet, die Blasen haben eine grauliche Farbe, die Adern erscheinen gar nicht mehr und der Geruch verschwindet fast gänzlich. Der Ueberschuß an Kalk ist dann so groß, daß die Gährung erregenden Stoffe gefällt werden und somit der Fortschritt der Gährung verhindert wird. Wenn man dieses zeitig genug bemerkt, so kann man die Küpe wieder in Gang bringen, indem man einen Theil des Kalks wegnimmt; dieses geschieht am besten durch Zusatz von etwas Eisenvitriol; die Schwefelsäure desselben verbindet sich mit dem Kalk, wodurch die gefällten Stoffe wieder in Freiheit gesetzt werden, während Eisenoxydulhydrat abgeschieden wird. Das Eisenoxydul reducirt selbst einen Theil des unzersetzten Indigos und bringt so die Küpe wieder in ihren richtigen Gang.

Eine weit schlimmere Krankheit ist das Durchgehen der Küpe; sie ist auch nur noch in den ersten Stadien heilbar; wenn man fürchtet, daß sie eingetreten sei, hängt man einen Lappen, der mit Indigo gefärbt ist, hinein, man nennt ihn den Wächter. Sobald dieser nach einiger Zeit entfärbt wird, kann man sicher sein, daß die Krankheit da ist; die Flüssigkeit hat dann gewöhnlich eine mehr röthliche Farbe, der Geruch wird bald stinkend; die Gährung ist so heftig, daß mehr zer-

setzende Stoffe in Lösung sind, als Indigo vorhanden ist. Man hat dann nur *ein* Mittel, den Zustand zu verbessern; man erhitzt die Flüssigkeit ziemlich stark und fügt Kalk hinzu. Nach einiger Zeit prüft man wieder mit dem Wächter, nimmt die Farbe desselben langsamer ab, so hat man Hoffnung, die Küpe noch wieder herzustellen; man setzt dann noch etwas Kalk hinzu und wartet den weiteren Verlauf ab. Sollte dieses nicht helfen, sollte der Geruch immer stärker werden und zuletzt in faulen Gestank übergehen, so ist die Küpe verloren; man ist dann gezwungen, sie gänzlich zu verwerfen.

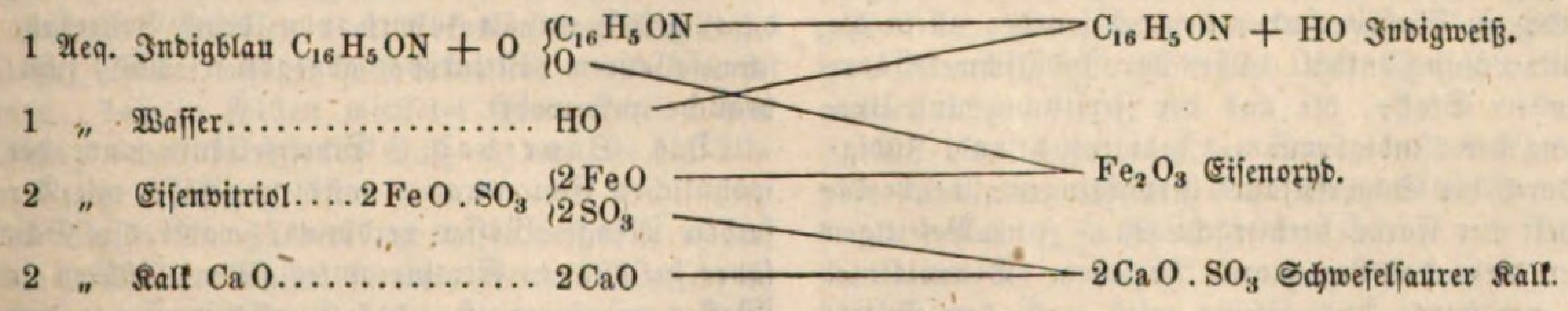
3) *Kalte Küpen.* Die warmen Küpen dienen namentlich zum Färben der Wolle, während die kalten Küpen für Baumwolle benutzt werden; Seide läßt sich mit beiden behandeln.

Die Lösung des Indigos geschieht durch Behandlung mit Körpern, welche ein großes Bestreben haben, Sauerstoff aufzunehmen; von diesen sind die wichtigsten: Eisenvitriol, Zinnsalz und Schwefelarsen.

Das Schwefelarsen verwandelt sich in Berührung mit Kali in arsenigsaures Kali und Schwefelarsen-Schwefelkalium; diese oxydiren sich beim Vermischen mit Indigo in arsensaures Kali und schwefelsaures Kali. Man macht von dieser Reaction bei Anstellung der *Opermentküpen* Gebrauch. Man mischt zu dem Zwecke Potasche, Kalk, Operment (Dreifach-Schwefelarsen) und Indigo zusammen; die Reduction geschieht sehr rasch. Die Opermentküpe kommt jetzt in der Färberei fast gänzlich außer Anwendung; man bedient sich ihrer fast nur noch in der Druckerei unter dem Namen *Kasten- oder Schilderblau.* Dieses wird dargestellt, indem man 5 Th. Indigo, 6 Th. Operment, 6 Th. Potasche und 5 Th. Kalk mit 80 Th. Wasser kocht, nach einiger Zeit decantirt und die Flüssigkeit für den Druck mit Gummi verdickt.

Die Zinnsalzküpe wird durch gelindes Erwärmen von Indigo mit Zinnsalz und Kalilösung erhalten. Es bildet sich anfangs Zinnoxydulkali, welches sich durch Absorption von Sauerstoff in Zinnoxydkali oder zinnsaures Kali verwandelt, während das Indigweiß sich in freiem Kali löst.

Ungleich wichtiger als die vorhergehenden ist die *Vitriolküpe*, da sie am leichtesten zu beschaffen ist und die besten Resultate liefert. Sie wird daher am häufigsten angewandt. Sie hat den Vortheil mit den übrigen kalten Küpen gemein und unterscheidet sich dadurch wesentlich von den warmen Küpen, daß man sie in jeder beliebigen Menge darstellen kann. Während die warmen Küpen große Massen von Flüssigkeiten, große Gefäße und viel Arbeit erfordern, kann man diese stets für den augenblicklichen Bedarf herrichten. Das reducirende Mittel ist das *Eisenoxydulhydrat.* Man erhält dieses, indem man eine Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxydul* mit *Kalk* zersetzt. Es bildet sich schwefelsaurer Kalk, der in schwerlöslichem Zustande abgeschieden wird, und Eisenoxydulhydrat, welches neben dem schwefelsauren Kalk niederfällt. Ein Theil des Kalkes löst sich in Wasser, wodurch eine alkalische Flüssigkeit gebildet wird, die das Indigweiß aufnehmen kann. In dieses Liquidum bringt man den fein geschlämmten Indigo, durch gegenseitige Zersetzung bildet sich Indigweiß unter Aufnahme von Wasser und Eisenoxydhydrat. Die Reaction läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Manche Färber wenden statt des Kalkes Kali oder Natron an, man hat dann keinen so großen Niederschlag in der Küpe und vermeidet so manchen Verlust, man erhält aber nie damit so schöne Farben, wie mit Kalk, da das Indigbraun und Indigroth in den Alkalien löslich, in Kalkwasser unlöslich sind. Man kann ohne Schaden einen Theil des Kalkes, ein Drittel oder die Hälfte durch Aetzkali oder Natron ersetzen, man nimmt dann auf je 1 Pfd. Indigo 2 Pfd. Eisenvitriol, 1 Pfd. Kalk, 1 Pfd. Aetznatron und 100 Pfd. Wasser. Die Küpen, welche zu diesem Processe dienen, sind denen, die man zum Wollfärben gebraucht, ähnlich, man versenkt sie aber gewöhnlich so tief in den Boden, daß man die Stoffe bequem darin herumnehmen kann. Für kleinere Mengen von Stoffen stellt man die Küpen häufig in hölzernen Bottichen oder leeren Weinfässern, deren Boden man entfernt hat, an. Die Substanzen werden, wie in den warmen Küpen, anfangs häufig umgerührt, bis die Küpe herankommt: die Flüssigkeit hat dann eine goldgelbe Farbe, sie vergrünt gut, die Blume entwickelt sich, kurz es treten ganz dieselben Erscheinungen auf, die wir vorher gesehen haben. Man eröffnet dann die Küpe, indem man die Stoffe hineinbringt. In vielen Färbereien hat man ein System von mehreren Küpen von verschiedenen Stärkegraden, man fängt mit der schwächsten an, nimmt das Zeug nach einiger Zeit heraus, hängt es an der Luft auf, um zu vergrünen, und bringt es dann in die zweite Küpe, läßt wieder vergrünen, dann in die dritte, kurz so lange, bis die Farbe die Intensität erlangt hat, die man ihr zu geben wünscht. Man erhält so eine weit schönere Farbennüance, als wenn man die Stoffe gleich in einer Küpe ausfärben wollte, da die Unreinigkeiten des Indigos, welche keine schöne Farbe geben, zuerst aufgenommen werden. Die Stoffe kommen dann in frische Bäder, welche noch reich an Indigblau sind, und erhalten so eine reinere Decke, bis sie zuletzt in eine völlig frische Küpe kommen und so den höchsten Glanz erlangen.

Nach dem Vergrünen werden die Zeuge durch ein Bad, welches eine geringe Menge Schwefelsäure oder besser Salzsäure enthält, passirt, um jede Spur von Eisenoxyd oder Kalksalzen, welche sich auf der Faser befestigt haben könnten, zu entfernen. Sie werden darauf in frischem Wasser gewaschen und getrocknet.

Da der Indigo und die übrigen Ingredienzien dieser Küpe so sehr in der Qualität differiren, so kann man keine absolut genauen Vorschriften zur Anstellung der Küpe geben, nur die Praxis giebt Anhaltspunkte und diese sind auch nur in der Werkstatt zu erlernen. Die Vitriolküpe ist aber weit leichter zu behandeln, als jede der Gährungsküpen; die Krankheiten, welche bei jenen so leicht auftreten, kommen hier nie vor. Sollte die Farbe einmal nicht schön ausfallen, so kann man durch einen Zusatz von etwas Eisenvitriol oder in anderen Fällen von etwas Kalk abhelfen. Man muß darauf achten, daß man nie zu wenig, aber auch nie zu viel Kalk hat, denn wenn zu wenig zugegen ist, so hat das Indigweiß nicht genug Lösungsmittel, ist aber zu viel zugegen, so wird ein Theil desselben niedergeschlagen und die Stoffe nehmen das noch in Lösung Befindliche nur schwer auf; sollte dieses eintreten, so braucht man nur eine geringe Quantität einer Lösung von Eisenvitriol zuzusetzen, um dem Schaden abzuhelfen. Ein Ueberschuß von Eisenvitriol zeigt sich daran, daß die Stoffe an der Luft eine grünliche statt eine rein blaue Farbe annehmen, man entfernt diesen Uebelstand durch Zusatz von etwas Kalk.

II. Sächsischblau. Das Sächsischblau, die Indigschwefelsäure, wird bekanntlich, wie schon früher beim Indigo mitgetheilt wurde, durch Behandeln des gepulverten Indigos mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt die unlösliche Purpurschwefelsäure heraus, die in neuerer Zeit selbständig zu Färbeversuchen benutzt wurde; allein die verdünnte Lösung enthält außer der Indigschwefelsäure noch andere Stoffe, die aus der Zersetzung und Umwandlung des Indigbrauns, Indigroths und Indigleims durch die Schwefelsäure hervorgingen, welche die Schönheit der Farbe beeinträchtigen. Zum Beseitigen derselben dient das sogenannte Abziehen. Die mit viel Wasser verdünnte Indiglösung wird nach dem Filtriren mit reiner entfetteter Schafwolle in losen Flocken zusammengebracht und stehen gelassen, wobei sie sich fast vollständig entfärbt. Die blau gefärbte Wolle wird in reinem Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit Wasser digerirt, das etwas Alkali gelöst enthält. Die Indigschwefelsäure löst sich in diesem Wasser auf, während die dem Indigbraun und Indigleim gebührenden Verbindungen in der Wolle zurückbleiben; diese blaue Flüssigkeit heißt abgezogene Composition. Mit etwas Schwefelsäure angesäuert stellt sie ein substantives Pigment für Schafwolle und selbst für Seide dar, jedoch nicht für Pflanzengewebe; sie wird vorzüglich zum Färben feiner Schafwoll- und Seidenwaaren benutzt. Ihre Farben besitzen nicht den Grad der Echtheit des Küpenblaues. Eine Lösung von Indigcarmin, indigschwefelsaurem Alkali in etwas verdünnter Schwefelsäure leistet dasselbe. Eine sehr gut und rein färbende Indigcomposition erhält man, wenn man die Auflösung des Indigos in Schwefelsäure unter periodischer Verdünnung mit Wasser durch Kreidepulver neutralisirt, bis selbst ein überschüssiger Zusatz von Kreide zu dem mit etwas Wasser verdünnten gut gerührten Brei kein Aufbrausen mehr bewirkt. Dieser Brei wird mit kochendem Wasser erschöpft und filtrirt. Die filtrirte mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung liefert eine sehr gut färbende Sächsischblaucomposition.

Als besondere Compositionen, die in der Färberei oft gebraucht werden, mögen noch folgende Erwähnung finden:

Der Cochenillansatz. 1 Pfd. Cochenille fein gepulvert, 1 Pfd. Salmiakgeist und 1 Maß Wasser werden ungefähr zwei Stunden lang bei mäßiger Wärme digerirt, hierauf durch Leinwand colirt, der Rückstand gut abgepreßt und die Colatur filtrirt.

Der Orleanansatz. 5 Pfd. Orlean, 1 Pfd. gute Potasche und $\frac{1}{2}$ Pfd. Schmierseife werden in einem Eimer Wasser unter häufigem Umrühren erwärmt, bis Alles gelöst ist.

Der Katechuansatz. 1 Pfd. Katechu wird mit 30 Maß Wasser bis zur vollständigen Lösung gekocht. Hierauf wird eine Lösung von 2 Unzen Kupfervitriol oder salpetersaurem Kupferoxyd zugesetzt und gut durcheinander gerührt.

Die Rothbeize. 2 Pfd. Alaun werden in 10 Pfd. heißem Wasser gelöst, $\frac{1}{2}$ Pfd. krystallisirtes kohlensaures Natron wird in 2 Pfd. Wasser gelöst und der Alaunlösung unter stetem Umrühren zugemischt, wobei ein anfangs entstehender Niederschlag ziemlich rasch wieder verschwindet; zu dieser klaren warmen Flüssigkeit wird nun eine Auflösung von 2 Pfd. Bleizucker in 10 Pfd. Wasser hinzugegossen und nach tüchtigem Umrühren absitzen und erkalten gelassen. Die klare Flüssigkeit, welche essigsaure Thonerde als Mordant gelöst enthält, wird von dem Bodensatze von schwefelsaurem Bleioxyde abgegossen und zum Gebrauche aufbewahrt.

Das Säurebad. Schwefelsäure von der gewöhnlichen Concentration wird ungefähr mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt, wobei die Schwefelsäure im dünnen Strahle unter stetem Rühren in das Wasser zu gießen ist; das Gemisch muß vor dem Gebrauch vollständig erkalten. Bei dem Gebrauch der Säurebäder gilt die Regel: die Stoffe, die das Bad passiren soll, stets ganz untergetaucht zu erhalten, damit nicht die befeuchtet herausragenden Theile Schaden leiden, in welchen durch Verdunstung des Wassers die Schwefelsäure rasch concentrirt werden würde; selbstverständlich müssen auch Stoffe, welche das Säurebad passirt haben, auf das Sorgfältigste ausgewaschen und gespült werden, damit sie beim Trocknen nicht Schaden leiden.

Alkalien. 10 Pfd. Potasche werden in $1\frac{1}{2}$ Eimer Wasser in einem eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzt und allmälig mit 5 bis 7 Pfd. frisch gebranntem Kalk versetzt, der vorher mit heißem Wasser abgelöscht wurde; nach einstündigem Wallsud nimmt man eine kleine Probe heraus, die rasch filtrirt wird; zeigt das Filtrat beim Uebersäuern mit Salzsäure kein merkliches Aufbrausen, so ist die Lauge fertig; tritt aber lebhaftes Aufbrausen ein, so muß noch etwas

Kalk zugesetzt und fort gesotten werden. Sobald die Lauge fertig ist, wird der Kessel bedeckt, das Feuer entfernt und die Lauge, nachdem sie durch Absetzen geklärt, mittelst eines gläsernen Hebers in gut verschließbare Flaschen überleert. Der ungelöste Rückstand wird nochmals mit Wasser angerührt und diese zweite schwächere Lauge nach dem Abklären zum Entfetten und Desappretiren der Gewebe benutzt. Statt dieser Aetzkalilauge kann in den meisten Fällen Aetznatronlauge dienen, die man sich billig und bequem durch Auflösen der kaustischen Soda oder des Seifensteins in der 15-fachen Menge weichen Wassers darstellt.

Kalkwasser. Frisch gebrannter Kalk wird in einem gut ausgedämpften hölzernen Fasse mit kochendem Wasser gelöscht und das Faß dann mit Wasser vollgefüllt. Es wird öfters umgerührt, außerdem das Faß gut bedeckt gehalten. Das durch Absetzen geklärte Kalkwasser wird abgezogen und frisch verbraucht. Der Rückstand kann noch mehrere Male in ähnlicher Weise mit Wasser erschöpft werden. Eine einfache und schnelle Probe auf die Güte des Kalkwassers ist die, daß man mittelst eines Röhrchens durch dasselbe Luft ausathmet: die Kohlensäure der ausgeathmeten Luft muß eine reichliche, weiße, flockige Fällung von kohlensaurem Kalk veranlassen.

Bleichflüssigkeit. 5 Pfd. Chlorkalk werden mit lauem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und durch Zerreiben die stets sich bildenden kleinen Klümpchen zerdrückt; sobald Alles zu einem feinen Schlamm zergangen ist, wird noch so viel Wasser nachgegossen, daß es im Ganzen einen Eimer beträgt. Die im bedeckten Gefäße durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird in gutschließende Flaschen abgezogen.

Alle übrigen Lösungen des Färbers, wenn nicht im Verlaufe specielle Angaben anders berichten, werden durch einfaches Auflösen oder Abkochen der Rohstoffe mit Wasser bereitet, wobei noch besonders erwähnt werden mag, daß in Fällen mittlerer Concentration der Salzlösungen das betreffende Salz in der 10- bis 20-fachen Menge Wasser gelöst wird.

Das Wasser der Färberei ist um so besser, je näher es dem destillirten Wasser kommt, weiches Wasser ist daher dem harten Wasser entschieden vorzuziehen; eisenhaltiges Wasser ist schlechterdings nicht verwendbar, aber auch kalkreiches Wasser kann leicht ungleiche fleckige Färbungen und unerwünschte Nüancirungen heikliger Farbentöne bewirken. Das gerathenste Mittel, hartes Wasser weich zu machen, ist für den Färber der entsprechende Zusatz aufgelöster Schmierseife.

Es ist schon in den einleitenden Bemerkungen mitgetheilt worden, daß die Gewebe nur vollständig entfettet, entschlichtet, fleckenfrei und bei zarten hellen Farben auch nur in völlig gebleichtem Zustande den Beizen und Farbeflotten dargeboten werden dürfen. Von den Flecken, die sich im Zeuge vorfinden, sind namentlich dreierlei wegen der Häufigkeit ihres Vorkommens besonders hervorzuheben.

Veraltete Oelflecke, die im Gewebe ranzig geworden, sind manchmal in sehr hartnäckiger Weise in den Fasern fixirt, so daß sie ein einfaches Seifenbad nicht entfernt; da aber an diesen Flecken Beize oder Flotte entweder nicht oder doch verschieden angreifen, so müssen sie demnach auf das Sorgfältigste entfernt werden. Die Flecken im thierischen Gewebe werden auf beiden Seiten des Stoffs mit Schmierseife gut eingerieben, so 1 bis 2 Stunden liegen gelassen und dann in warmem Seifenwasser ausgewaschen; Flecken auf Pflanzengeweben können entweder ebenso oder statt Schmierseife mit concentrirter Aetznatronlauge getränkt und nach einstündiger Maceration mit Seifenwasser ausgewaschen werden; auch die Seife, die zum Fleckenreinigen oder Appretiren und Scheuern der Stoffe dient, muß durch mehrfach erneutes Spülwasser möglichst vollständig aus den Geweben entfernt werden; Seifenbäder nach der Mordirung befestigen die Beize; ein Seifengehalt der Gewebe vor der Mordirung veranlaßt leicht eine fleckige und ungleichförmige Beizung.

Veraltete Rostflecke werden am zweckmäßigsten derart herausgebracht, daß man die befleckten Stellen des Zeuges etwa eine Minute lang in warmer verdünnter Salzsäure behandelt und hierauf möglichst vollständig auswäscht. Die Anwendung der Kleesäure, Citronensäure und Weinsäure ist nur langweiliger, ohne besondere Vorzüge zu gewähren, da das Spülen und Auswaschen der gesäuerten Flecken mit der gleichen Sorgfalt, wie bei der Salzsäure, erfolgen muß.

Dintenflecken in den Geweben werden mit Bleichflüssigkeit getränkt, nach halbstündiger Maceration in Salzsäure getaucht und sogleich in reinem Wasser vollkommen ausgewaschen; sollte der Fleck bei dieser Behandlung nicht vollkommen verschwunden sein, so wird er mit Aetznatronlauge getränkt und nach halbstündiger Maceration gespült wieder in Salzsäure getaucht und vollständig ausgewaschen; trotzt er auch dieser Behandlung, so wird er mit einer concentrirten Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung durchtränkt, nach halbstündiger Digestion in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron behandelt und schließlich mit Wasser vollständig ausgewaschen.

Da die Behandlung der Stoffe in der Färberei je nach der Natur derselben nicht unerhebliche Verschiedenheiten verlangt, so ist es für den Färber von Interesse, die Natur der einfachen oder gemengten Zeuge zu erkennen.

Taucht man thierische Gewebe (Schafwolle oder Seide, Keratin oder Fibroin) in eine auf 70° C. erhitzte concentrirte Lösung von Zinnchlorid (Zinnbutter) ($SnCl_2$), so werden sie nicht merklich verändert; pflanzliche Gewebe (Baumwolle und Leinen, Cellulose) werden bei dieser Behandlung gebräunt oder geschwärzt.

Die Schweitzer'schen Reagentien bieten jetzt ein einfaches und entscheidendes Mittel, um Schafwolle, Seide und Pflanzengewebe nicht nur qualitativ zu unterscheiden, sondern sogar quantitativ zu trennen und zu bestimmen. Die Schweitzer'schen Reagentien sind ursprünglich als reine concentrirte Lösungen von Kupferoxydammoniak und Nickeloxydulammoniak angegeben worden; die nicht unerheblichen Schwierigkeiten, die bei ihrer Darstellung namentlich den Laien treffen, und nur zu oft allen Erfolg vereiteln, mögen vielleicht an dem auffallenden Umstande Schuld sein, daß diese so entscheidenden Reagentien noch keine allgemeine technische Verwendung finden. Man vermeidet aber

diese Schwierigkeiten gänzlich und stellt sich mit Leichtigkeit höchst wirksame Reagentien dar, wenn man käufliches reines kohlensaures Kupferoxyd und kohlensaures Nickeloxydul mit einer zur vollkommenen Auflösung unzureichenden Menge starker 10- bis 11procentiger Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist von 0,96 bis 0,92 spec. Gew.) übergießt. Nach öfterem Umschütteln in geschlossenen Flaschen wird absitzen gelassen und die klare lasurblaue Kupferlösung und pflaumenblaue Nickellösung als fertiges Schweitzer'sches Reagens abgegossen; und selbst, wenn man sich die kohlensauren Salze des Kupfers und Nickels nicht aus dem Handel zu beschaffen vermöchte, so gelingt doch ihre Bereitung sehr leicht und sicher, wenn man die Lösungen der käuflichen Vitriole dieser beiden Metalle mit einer Auflösung von krystallisirtem kohlensaurem Natron fällt, die blaßgrünen Fällungen der beiden kohlensauren Salze auf Filtern sammelt, auswäscht und trocknet. Das Nickeloxydulammoniak löst weder Schafwolle noch Pflanzengewebe, wohl aber die Seide; die Seide färbt sich bald nach der Berührung mit dem Reagens braun, quillt auf und zerfließt zu formlosem Schleim; allmälig geht auch die pflaumenblaue Farbe der Lösung in Braun über. Diese braune schleimige Lösung des Fibroins oder Sericins der Seide ist rückstandslos colirbar; beim Ansäuern der Colatur entsteht eine blaßgrüne Lösung des Nickelammonsalzes, während die entwickelte Kohlensäure in einem außerordentlich zähen Schaum eingeschlossen bleibt, bei dessen allmäligem Zusammensinken sich das reine amorphe Sericin als eine structurlose gelblichweiße colloide Masse abscheidet.

Die Kupferlösung löst Seide und alle Pflanzengewebe, nicht aber die Schafwolle. Die Abscheidung der Cellulose aus der colirten, lasurblau gebliebenen Kupferlösung durch Ansäuern erfolgt in ganz ähnlicher Weise nach Zusammenfallen des zähen Schaumes in colloiden structurlosen gelblichweißen durchscheinenden Flocken. Gesetzt, man hätte in einem Mischungsgewebe neben Seide Schafwolle und Baumwolle, so könnte man alle drei quantitativ in folgender Weise bestimmen: Ein trockner Streifen des Gewebes wird genau abgewogen, hierauf mit überschüssiger Nickellösung übergossen und mehrere Stunden digerirt, aus der Nickellösung herausgenommen, mit etwas frischer Nickellösung und zuletzt mit reinem Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt wird, ausgewaschen und nach dem vollständigen Auswaschen im Wasserbade getrocknet. Der Gewichtsverlust gegen früher ergiebt das Gewicht der Seide; nunmehr wird der Streif in überschüssige Kupferlösung eingelegt, nach mehrstündiger Digestion herausgenommen, mit frischer Kupferlösung und schließlich mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Das jetzige Trockengewicht ergiebt das Gewicht der Schafwolle und der Gewichtsverlust gegen die zweite Wägung das Gewicht der Baumwolle.

Baumwolle und Schafwolle sind für sich allein auch dadurch immer zu trennen, daß man ein gemessenes Stück des Zeuges mit gezählten Fäden in Aetznatronlauge kocht, wobei sich die Schafwolle auflöst, während die Baumwolle unverändert zurückbleibt. Eine abermalige Zählung der Fäden in dem ausgewaschenen und getrockneten Streifen wird den ungefähren Gehalt an Baumwolle und Schafwolle beziffern.

Beim Eintauchen in starke Bleichflüssigkeit werden die Pflanzenfasern von Baumwolle und Leinen blendend weiß, während die thierischen Fasern von Schafwolle und Seide vergilben.

Die pflanzlichen Gewebe, Leinen, aber insbesondere Baumwolle, verbrennen und veraschen sehr leicht ohne kohligen Rückstand; die thierischen Gewebe, Seide und Schafwolle verbrennen nur schwierig und hinterlassen einen bedeutenden aufgeblähten, halb geschmolzenen kohksähnlichen kohligen Rückstand.

Zur Unterscheidung von Baumwolle und Leinen, welche die schwierigste ist, leistet das Mikroskop den sichersten Anhalt; ein guter Nothbehelf ist die Schwefelsäureprobe.

Das zu prüfende Gewebe wird zuerst mit Wasser gut ausgekocht, um alle Appretur zu entfernen, und dann getrocknet. Ein quadratförmiger Ausschnitt, an dem man die Fäden der Kette und des Einschlages sorgfältig gezählt hat, wird 1 bis 2 Minuten lang in concentrirtes Vitriolöl getaucht, sofort in Wasser und schließlich unter schwachem gelindem Reiben in sehr verdünnter Lauge ausgewaschen, hierauf nochmals im Wasser gespült und getrocknet. Die dichtere Cellulose der Leinwand trotzt dieser kurz dauernden Einwirkung der Schwefelsäure, während die lockere Cellulose der Baumwolle sich in das gummiartige colloide Amyloid umwandelt, das gelöst und durch Wasser und Reiben entfernt wird. Die Zählung der erhaltenen Fasern ergiebt somit die Anzahl der Leinenfäden, die Differenz die der zerstörten Baumwollfäden. Bestimmten Aufschluß giebt das Mikroskop, unter welchem sich bei mindestens hundertmaliger Linearvergrößerung die Baumwollfasern als flache, vielfältig um ihre Achse gedrehte, gleichsam eingerollte Bänder darstellen, während die Leinenfasern als solide glatte Cylinder erscheinen (s. B. I. S. 1093).

Baumwollenfärberei. Baumwollengarne werden in Bündeln auf Stäbe gehängt und in siedendes Wasser eingetaucht. Die selbstverständlich völlig entfetteten und entschlichteten Garne werden, wenn sie dunkel gefärbt werden sollen, nur so lange gekocht, bis sie gleichmäßig durchnäßt sind. Sie können nun sofort in die Beize und Färbeflotte gebracht werden. Werden aber hellere und heikligere Farben bezweckt, so müssen sie früher noch ein Bleich- und Sauerbad passiren. Das Bleichbad wird durch Verdünnung von 1 Th. Bleichflüssigkeit mit 5 bis 10 Th. Wasser hergestellt und die Garne darin eine halbe Stunde bei Kochhitze behandelt; hierauf kommen sie in ein kaltes Sauerbad von gleicher Verdünnung (1 Th. Sauerbad auf 5 bis 10 Th. Wasser), worin sie ungefähr eine Viertelstunde verweilen; sie werden endlich bis zur Entfernung jeder Säurespur gespült und gewaschen, worauf sie zum Ansud in Beize und Flotte geeignet sind. Baumwollene Gewebe werden entfaltet und durch einen Ring gezogen, dessen Durchmesser höchstens ein Viertel der Stoffbreite beträgt. Der dadurch gebildete lose Strang wird mehrfach zu einem Knäuel gefaltet und mit einer Schnur umwickelt, damit das Zeug nicht in Verwirrung gerathe, leicht gehandhabt und wieder entfaltet

werden könne. So vorbereitet wird das Zeug 12 Stunden über in eine schwache Lauge eingelegt und hierauf mit reinem Wasser, wenn möglich unter Vermittlung eines sogenannten Waschrades, ausgewaschen. Für dunkle Farben sind die Gewebe genug vorbereitet, für helle heiklige Farben aber bedürfen sie noch eines Bleichbades, das ihnen in ähnlicher Weise, wie oben den Garnen, gegeben wird.

Zur Vermeidung fleckiger und ungleichförmiger Färbungen müssen zwei Bedingungen stets gewissenhaft erfüllt werden: 1) Die Stoffe dürfen nur völlig mit Wasser durchtränkt, durchfeuchtet, nie trocken oder lufthaltig in die Flotten und Beizen eingebracht werden. 2) Die Stoffe müssen in allen Bädern, die sie erfahren, fortwährend bewegt werden, damit die Concentration und der Gehalt der Flüssigkeit an Salzen und Pigmenten stets derselbe bleibe und damit alle Theile der Stoffe gleichmäßig von der Flüssigkeit durchdrungen werden.

Garne werden stets mittelst der Färbestöcke in Beizen und Flotten bewegt, hierauf über den Kessel auf den sogenannten Carvilirstock zum Abtropfen gehängt, die überschüssige Flüssigkeit so ziemlich ausgepreßt und die Garne dann in kaltem Wasser gespült. Kleine Stücke von Geweben und Zeugen werden in ein Netz gethan und mit der Hand bewegt. Bei größeren Zeugen werden die einzelnen Stücke endweise zusammengenäht, so daß man ein Tuch ohne Ende erhält, welches über ein Haspelwerk läuft, dessen eine oder mehrere Leitrollen am Boden des Beizbades oder der Farbeflotte befindlich sind, so daß durch Bewegung des Haspels die ausgebreiteten Zeuge fortwährend ohne Verwirrung in den Bädern bewegt werden können.

Receptenkunde der Baumwollenfärberei. Die Mengen der Ingredienzien nachstehender Recepte sind immer so gewählt, daß sie zum Ausfärben von 10 Pfd. Baumwolle, gleichviel ob Garn oder Zeug, hinreichen. Für größere Mengen Baumwolle ist die proportionale Umrechnung der Mengenverhältnisse leicht auszuführen; nur für den Fall, wenn man weniger als 10 Pfd. Baumwolle färben wollte, thäte man gut, die Mengenverhältnisse der Bestandtheile etwas über die proportionale Ziffer zu erhöhen, da erfahrungsgemäß kleine Mengen von Stoffen die Bäder nie so vollständig erschöpfen, deshalb das Färbegeschäft in großartigster Ausdehnung das sparsamste ist.

Gewöhnliches Roth. Die Zeuge oder Garne werden in einem heißen Decocte von 3 Pfd. Schmacklaub erkalten gelassen, dann ausgerungen und in eine Scharlachcomposition eingelegt, die bereitet wurde, indem man $\frac{1}{2}$ Pfd. Zinn in einem Gemisch von 3 Pfd. Salzsäure, 1 Pfd. Salpetersäure und $\frac{1}{2}$ Maß Wasser auflöst und die gewonnene Lösung so lange mit Wasser verdünnt, bis sie $1\frac{1}{2}^0$ B. oder das specifische Gewicht von 1,011 zeigt. Nach längerem Verweilen darin werden sie ausgerungen, gut gespült und eine halbe Stunde lang in einer Flotte herumgenommen, die durch Abkochung von 3 Pfd. Limaholz (Rothholz) und 1 Pfd. Gelbholz bereitet und während des Färbens auf der Temperatur von 60⁰ C. erhalten wird. Die Stoffe werden nunmehr der Einwirkung der Luft dargeboten; während der Zeit wird die Flotte mit obiger Scharlachcomposition gemischt, sofort werden die Stoffe wieder hineingebracht, eine Viertelstunde darin bewegt, ausgerungen, gewaschen und getrocknet.

Carmoisinroth. Die Stoffe bleiben durch 12 Stunden in einer Abkochung von 3 Pfd. Schmacklaub eingelegt, hierauf kommen sie in eine Zinncomposition, die auf dreifachem Wege bereitet werden kann. Entweder mischt man 55 Th. Salzsäure mit 25 Th. Salpetersäure in Steinzeuggefäßen und löst 10 Th. reines metallisches granulirtes Zinn darin auf, oder man löst in 70 Th. Salpetersäure (Scheidewasser) 10 Th. festen Salmiak auf und trägt dann gleichfalls 10 Th. Zinngranulatur ein; oder endlich, man trägt in ein Gemisch von gleichen Theilen Salz- und Salpetersäure das halbe Gewicht an krystallisirtem Zinnsalz (Zinnchlorür) ein. Im vorliegenden Falle ist die letzte Composition die beste, die man vor ihrer Anwendung durch Verdünnung mit Wasser auf $5\frac{1}{2}^0$ B. oder auf die Dichte 1,04 bringt. Nach dem Mordiren werden die Stoffe gewaschen und hierauf eine halbe Stunde in einer Flotte aus 3 Pfd. Rothholz und 1 Pfd. Blauholz ausgefärbt, durch viertelstündiges Einlegen in die früher mitgetheilte verdünnte Scharlachcomposition geschönt und gespült. Durch Veränderung der Verhältnisse zwischen Roth- und Blauholz einerseits und Sumach oder Schmacklaub andererseits, sowie durch Abstufung der Concentrationen der Flotten und Zinncompositionen kann man sehr verschiedene Nüancen darstellen.

Barwoodroth. Die Stoffe werden 6 Stunden lang in einer Abkochung von 2 Pfd. Sumach, die mit $\frac{1}{2}$ Pfd. Schwefelsäure angesäuert wurde, behandelt, hierauf ausgerungen und eine Stunde lang durch eine Zinncomposition von $1\frac{1}{2}^0$ B. durchgenommen, ausgerungen, gut gespült, in einem Färbekessel zum Sieden gebracht, 10 Pfd. Barwood zugesetzt und nun nach einstündigem Sud ausgerungen, gut gespült und getrocknet.

Scharlachroth. Die Stoffe werden in einem Beizbade aus Weinstein und Alaun ($1\frac{1}{2}$ Pfd. Weinstein auf 2 Pfd. Alaun) angesotten, hierauf gespült, in der Orleancomposition orange ausgefärbt, wieder gespült und nun entweder in dem käuflichen Saflorextract, das mit schwach weinsäurehaltigem Wasser verdünnt wurde, oder aber in einer kunstgerechten Flotte von 7 Pfd. Saflor ausgefärbt.

Rosaroth. Die Stoffe werden mit Ausnahme des Orleanbades so wie oben beim Scharlachroth behandelt, nur mit dem Unterschiede, daß man statt 7 Pfd. 4 Pfd. Saflor extrahirt. Es ist selbstverständlich, daß man die Weinsäure beim Ansäuern des Saflorextractes durch Citronensäure, Citronensaft und verdünnte Schwefelsäure ersetzen kann. Avivirt werden die Saflorfarben in Weinsäurelösung. Alle Carthamin- oder Saflorfarben müssen wegen ihrer großen Vergänglichkeit bei niederer Temperatur in reiner Luft und im Schatten getrocknet werden; Sonnenlicht, Schwefelwasserstoff und Chlor sind ihre empfindlichsten Feinde.

Purpur, Neuroth, Fuchsin und Violett de Paris. Die Stoffe werden in einer Lösung von 2 bis 3 Pfd. Brechweinstein angesotten, ausgerungen und

in ein Decoct von 3 Pfd. Schmacklaub gebracht, in welchem sie 6 Stunden verweilen; ausgerungen kommen sie sodann in eine schwache Leimbrühe, um aus derselben wieder in ein neues Sumachbad zurückzukehren. Abermals ausgerungen kommen sie in ein Beizbad aus 3 Pfd. Alaun und 2 Pfd. essigsaurem Natron, das kalt oder höchstens lau angewendet werden muß und worin sie 6 Stunden verweilen. Hierauf werden sie gespült und sind zum Ausfärben in der Fuchsin- oder Violettflotte vorbereitet. Beim Fuchsin reicht eine wäßrige Lösung der Farbe hin; echtere und sattere Farben erhält man jedoch, wenn man die essigsaure Lösung des Fuchsinlacks verwendet. Dieser Lack wird dargestellt, indem man $^1/_2$ Pfd. Fuchsinkrystalle in 8 Pfd. Salzsäure auflöst ohne Anwendung von Wärme, die man früher mit Wasser bis zum Aufhören der Nebelbildung an feuchter Luft verdünnt hat. 10 Pfd. Alaun werden in einem Eimer Wasser gelöst, die Lösung mit der Fuchsinlösung gemischt und mit 20 Pfd. Ammoniakflüssigkeit gefällt.

Der purpurne, an der Oberfläche goldgrün schillernde, sehr voluminöse und colloide Lack wird auf dichten Seihetüchern gesammelt, etwas ausgewaschen, gelinde abgepreßt und in verdünnter Essigsäure oder Holzsäure gelöst; eine solche Lösung liefert sattere Farben als die einfache Fuchsinlösung.

Das Violett läßt sich nur aus schwach essigsaurer oder salzsaurer Lösung färben, da es im Wasser für sich allein vollständig unlöslich ist.

Goldgelb aus Quercitron auf Baumwolle und Leinen. Die gereinigten Garne oder Zeuge werden in einer Brühe von 1 Pfd. Sumach gallirt, ausgerungen und eine halbe Stunde lang in einer Beize von essigsaurer Thonerde, die 2° B. Dichte zeigt, gut herumgenommen, ausgerungen und in einer heißen Flotte von 5 Pfd. Quercitronrinde und 4 Lth. Zinnsalz durch 30 Minuten behandelt, gespült und getrocknet. Durch Zusatz von Orlean läßt sich die Farbe beliebig nüanciren.

Wongshygelb auf Baumwolle. Die Stoffe werden in einem Bade aus 1 Pfd. Pinksalz (Zinnsalmiak) und $^1/_2$ Pfd. Zinnsalz (Zinnchlorür) eine Stunde lang unter stetem Bewegen bei mäßiger Wärme gebeizt, ausgerungen und in eine bereits siedende concentrirte wäßrige Lösung von Wongshy eingetragen, worin sie unter stetem Bewegen eine Viertelstunde verweilen, hierauf gespült und getrocknet werden. Die Farbe ist oraniengelb.

Mercer's Gelb (Schwefelantimon). Die Stoffe werden in einer concentrirten wäßrigen Lösung des Schlippe'schen Salzes so lange in der Wärme behandelt, bis sie vollständig durchbrungen sind, hierauf gelüftet und getrocknet. Sie passiren dann ein Säurebad und werden vollständig ausgewaschen und getrocknet. Die Farbe beruht auf der Fixirung des unlöslich abgeschiedenen Fünffach-Schwefelantimons oder Goldschwefels. Oder die Zeuge werden von einer siedenden Brechweinsteinlösung durchtränkt, ausgerungen, die Farbe in Schwefelwasserstoffkammern fixirt, hierauf die Gewebe gespült und getrocknet. Die Farbe besteht aus Dreifach-Schwefelantimon. Dieses Mercer'sche Gelb, das zu den Orangefarben gehört, läßt sich nach beiden Methoden auch auf Seide und Schafwolle färben.

Echt Roth aus Garancin auf Baumwolle. Die Garne oder Zeuge werden zuerst eine Stunde lang in einem Bade aus 1 Pfd. krystallisirtem kohlensaurem Natron gesotten, hierauf gespült, durch Einlegen in eine Brühe von 2 Pfd. Sumach auf bekannte Weise gallirt, ausgerungen und getrocknet. Hierauf werden sie in einer Thonerdebeize von 3° B. Dichte bis zur vollständigen Sättigung herumgenommen, ausgerungen und wieder getrocknet. Sofort empfangen sie ein halbstündiges heißes, aber nicht kochendes Bad von 1 Pfd. Weizenkleie, worauf sie geklopft, gespült und eine Stunde lang in einem heißen Bade von 4 Pfd. Garancin und $^1/_4$ Pfd. Gallus oder $^3/_4$ Pfd. Sumach ausgefärbt, in welchem sie bei allmälig bis zum Kochen gesteigerter Hitze fleißig bewegt, endlich nach zwei Minuten langem Aufkochen herausgenommen, geklopft, gespült und schließlich in einem heißen Bade von $^1/_2$ Pfd. Marseillerseife durch 30 Minuten geschönt werden.

Chicaroth. Die Stoffe werden in einem Bade von 1 Pfd. Pinksalz, $^1/_2$ Pfd. Zinnsalz und 2 Pfd. Alaun mordirt und hierauf in einer heißen Flotte von Chica ausgefärbt, die eine concentrirte Auflösung von Chicaroth in Wasser darstellt, das 1 Pfd. Seife und $^1/_2$ Pfd. Borax aufgelöst enthält. Das Ausfärben dauert bis zur gewünschten Tiefe des Tones, wobei ein in Leinwand eingefackter Chicazusatz den Gehalt der erschöpften Flotte an Farbstoff ersetzt. Die Farbe ist tief orangeroth.

Carajururoth. Die so wie bei Chica gebeizten Stoffe werden auch auf gleiche Weise ausgefärbt, nur daß man statt Chica das ähnliche zu Ballen geformte Caracuru oder Carajuru aus Parà in Brasilien verwendet. Die Farbe ist feurig zinnoberroth.

Orleanorange. Die Stoffe werden eine Viertelstunde lang in dem auf 60° erwärmten Orleanansatz behandelt, ausgerungen, gewaschen, durch ein sehr verdünntes Säurebad avivirt, gut gespült und getrocknet.

Dunkelbernsteingelb. 1 Pfd. Bleizucker wird in der nöthigen Menge Wasser gelöst und unter stetem Umrühren vorsichtig gerade so viel Kalilauge zugesetzt, daß sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auflöst; in diesem basischen Bleisalze werden die Stoffe 20 bis 30 Minuten lang bewegt, ausgerungen und sogleich in eine Auflösung von $^1/_2$ Pfd. doppelt chromsaurem Kali und 4 Loth Zinkvitriol in Wasser eingebracht, worin sie eine Viertelstunde verweilen und hierauf gewaschen und getrocknet werden.

Livornogelb (Leghorn-colour). $^1/_4$ Pfd. Bleizucker wird in Wasser gelöst und in dieser Lösung werden die Stoffe eine Viertelstunde lang behandelt; ausgerungen kommen sie sodann in eine Auflösung von 4 Lth. doppelt chromsaurem Kali in Wasser, die man früher mit einem je nach den gewünschten Nüancen verschiedenen Zusatze von Orleanansatz vermischt hat; nach viertelstündigem Herausnehmen werden sie ausgerungen, gespült und getrocknet.

Dunkelgelb. 1 Pfd. Bleizucker und 1 Pfd. salpetersaures Bleioxyd (oder auch 2 Pfd. von einem einzigen Salze der beiden) werden in Wasser gelöst und

die Stoffe 30 bis 40 Minuten lang darin herumgenommen, ausgerungen und 15 Minuten lang in einer siedend heißen, wäßrigen Lösung von $^3/_4$ Pfd. doppelt chromsaurem Kali in Wasser behandelt; nach halbstündiger Lüftung passiren die Stoffe die beiden Bäder nochmals, nach abermaliger halbstündiger Lüftung werden die Stoffe zuletzt durch das Bleibad genommen, hierauf gewaschen und getrocknet. Diese Farbe läßt sich durch Behandlung in einem lauen, stark verdünnten Laugenbade in Oraniengelb nüanciren.

Citronengelb. Die Stoffe werden durch eine Viertelstunde in einer Lösung von 1 Pfd. Bleizucker gebeizt, hierauf ausgerungen und wieder eine Viertelstunde lang in einer Lösung von 12 Lth. doppelt chromsaurem Kali in Wasser herumgenommen, wieder ausgerungen und schließlich noch einmal in das Bleibad zurückgebracht, in welchem sie 10 bis 15 Minuten verweilen, worauf sie ausgerungen, gespült und getrocknet werden.

Hellstrohgelb. Die Stoffe werden 15 Minuten lang in einer wäßrigen Lösung von $^1/_4$ Pfd. Bleizucker behandelt, hierauf ausgerungen und ebenso lange in einer wäßrigen Lösung von 4 Lth. doppelt chromsaurem Kali herumgenommen, die ausgerungenen Stoffe passiren noch einmal das Bleibad und werden hierauf gut gespült und getrocknet.

Nanking. 2 Pfd. Eisenvitriol werden in warmem Wasser gelöst und die Stoffe je nach der Tiefe des verlangten Tones 10 bis 20 Minuten darin behandelt, dann ausgerungen und in ein Gefäß mit Kalkwasser gebracht, das man zweckmäßig durch einen schwachen Zusatz von Bleichflüssigkeit verstärkt, nach halbstündigem Verweilen werden die Stoffe gespült und getrocknet; im Falle die Färbung nicht tief genug sein sollte, muß die Procedur wiederholt, das Kalkwasser aber stets erneuert werden. Diese Nankingfarbe ist eine wahre Rostfarbe und wird durch Eisenoxydhydrat bedingt.

Gelbholzgrün. Die in der Küpe entsprechend blau grundirten Stoffe werden gespült und durch eine Rothbrühe von 4° B. (Dichte 1,03) durchgenommen, in heißem Wasser gespült, eine halbe Stunde lang in einer Brühe von 4 Pfd. Gelbholz behandelt, gelüftet, in einer wäßrigen Lösung von Alaun durch eine Viertelstunde avivirt, gespült und getrocknet.

Quercitrongrün. Die Stoffe werden eine Viertelstunde lang in einer Rothbeize von 5° B. (1,035 Dichte) angebeizt, ausgerungen, in heißem Wasser gespült, eine halbe Stunde lang in einer Brühe von 3 Pfd. Quercitron ausgefärbt, gelüftet, durch verdünnte Rothbeize während 10 Minuten avivirt, ausgerungen und wieder gelüftet.

Je nach dem gewünschten Farbentone vertheilt man nun eine gewisse Menge Indigcarmin in Wasser, dem man vorsichtig nur so viel Schwefelsäure zusetzt, als zur vollkommenen Auflösung des Indigcarmins erforderlich ist. In dieser Sächsischblauflotte werden die gelbgefärbten Stoffe ungefähr 20 Minuten lang bewegt, dann ausgerungen, gespült und getrocknet.

Es ist selbstverständlich, daß man auch mit Gelbholz ebenso verfahren kann, wie mit Quercitron, um dann durch Sächsischblau eine andere Nüance von Grün auszufärben.

Berlinerblau-Grün. Die Stoffe, denen man einen lichtblauen Grund von Berlinerblau gegeben hat, werden 10 Minuten lang in einer Rothbeize von 4° B. gebeizt, hierauf in warmem Wasser gespült, in einer Brühe von 3 Pfd. Gelbholz oder einer bloß lauen Brühe von 3 Pfd. Quercitronrinde durch eine halbe Stunde ausgefärbt, gelüftet, in einer Lösung von 4 Lth. Alaun durch 10 Minuten geschönt, gespült und getrocknet.

Salbeigrün. Stoffe mit blaß berlinerblauem Grunde werden eine Viertelstunde lang in einer Lösung von 2 Pfd. Alaun gebeizt, ausgerungen und ebenso lange in einer Brühe von 1 Pfd. Gelbholz behandelt, hierauf gelüftet und in die alte Gelbholzflotte zurückgebracht, die inzwischen mit einem kleinen Theile der Alaunbeize vermischt worden war, 10 Minuten darin herumgenommen, gespült und getrocknet.

Flaschengrün mit Berlinerblau. Die berlinerblau gefärbten Stoffe werden eine Viertelstunde lang in einer Rothbeize von 5° B. Dichte gebeizt, in heißem Wasser gewaschen und eine halbe Stunde lang in einer Brühe von 3 Pfd. Gelbholz und 1 Pfd. Sumach ausgefärbt; durch verdünnte essigsaure Eisenbeize avivirt, in alaunhaltigem Wasser gewaschen, gespült und getrocknet.

Flaschengrün mit Indigcarmin. Die Stoffe werden in einer Lösung von essigsaurer Thonerde von 5° B. gebeizt, in warmem Wasser gespült und eine Stunde lang in einer Brühe von 3 Pfd. Quercitron und 1 Pfd. Sumach in Gelb ausgefärbt, gelüftet, durch verdünnte Eisenbeize nüancirt, gespült, in der Sächsischblauflotte bis zur gewünschten Nüance in Grün ausgefärbt, gewaschen und getrocknet.

Olivengrün. Die berlinerblau grundirten Stoffe werden 10 Minuten lang in einer Rothbeize von 4° B. Dichte gebeizt, in heißem Wasser gewaschen, in einer Abkochung von 3 Pfd. Quercitron und 1 Pfd. Blauholz durch eine Stunde ausgefärbt, gelüftet, in verdünnter Rothbeize avivirt, gespült und getrocknet. Durch Veränderung der Mengenverhältnisse der gelben und blauen Pigmente lassen sich zahlreiche grüne Tinten erzielen.

Chromgrüne Farben. Küpenblaue Stoffe werden nach der Methode, die bei Dunkelbernsteingelb angegeben ist, überfärbt. Die Schwierigkeit besteht darin, den richtigen blauen Ton zu treffen, da nach dem Ausfärben des Gelb kein Blau mehr aufgesetzt werden kann. Auch auf berlinerblauem Grunde läßt sich Chromgelb auffärben und dadurch eine chromgrüne Färbung bezwecken.

Himmelblau. Die gut gebleichten Zeuge werden 20 Minuten lang in einem Wasser bewegt, dem 1 Pfd. salpetersaure Eisenbeize zugesetzt wurde, und in Wasser gespült. Die Bereitung der salpetersauren Eisenbeize geschieht folgendermaßen: 4 Th. Salpetersäure werden mit 1 Th. Wasser verdünnt in ein geräumiges Steinzeuggefäß gefüllt, das kaum zur Hälfte davon erfüllt werden darf. Dieses Gefäß wird ins Freie in den Luftzug gestellt und sehr allmälig in kleinen Antheilen

um das Ueberschäumen zu vermeiden, altes Brucheisen zugesetzt. Dicke orangerothe Dämpfe von salpetriger Säure, vor deren Einathmung man sich sorgfältig zu hüten hat, entweichen. Hat man endlich einen Ueberschuß von Eisen zugesetzt, so wird noch zur Verjagung aller salpetrigen Dämpfe gelinde erwärmt, die klare dunkelbraune Eisenlösung abgegossen, und wenn sie eine höhere Dichte als 40° B. zeigen sollte, so lange mit Wasser verdünnt, bis sie genau die angegebene Dichte hat.

Diese Flüssigkeit, die salpetersaure Eisenbeize oder Blaubeize heißt, muß im Dunklen aufbewahrt werden, da das Licht ihre Wirksamkeit schwächt. Die mordirten Stoffe werden eine Viertelstunde lang in einer wäßrigen Lösung von 1/4 Pfd. gelbem Blutlaugensalz, die mit 1/4 Pfd. Schwefelsäure angesäuert wurde, kalt behandelt, ausgerungen, in kaltem alaunhaltigem Wasser gespült und getrocknet. Durch Wiederholung dieses Processes und Vermehrung der Blutlaugensalzmenge lassen sich leicht dunklere Farben erzielen.

Napoleonblau, Pariserblau. 1 Pfd. salpetersaure Eisenbeize, 1/2 Pfd. Salzsäure und 1/4 Pfd. Zinnsalz werden in Wasser gemischt; in diesem Beizbade werden die gebleichten Stoffe durch eine halbe Stunde fleißig herumgenommen, ausgerungen und in eine Auflösung von 3/4 Pfd. gelbem Blutlaugensalz und 1/4 Pfd. Salzsäure in Wasser eingebracht, in welcher sie eine Viertelstunde lang bewegt, sofort in alaunhaltigem Wasser geschönt, gespült und getrocknet werden.

Königsblau. Diese Farbe wird im Wesentlichen ebenso gefärbt, wie die vorhergehende, nur ist die Concentration der Beize und Flotte erhöht, indem 2 Pfd. Eisenbeize, 8 Loth Zinnsalz und 1 Pfd. gelbes Blutlaugensalz verwendet werden.

Holzblau. Die Stoffe werden hell küpenblau gefärbt, hierauf durch 6 Stunden in eine heiße Sumachbrühe eingelegt, ausgerungen, eine Viertelstunde lang in Wasser herumgenommen, das 1 Pfd. Rothbeize und 1 Pfd. essigsaure Eisenbeize enthält, in heißem Wasser gewaschen, in einer Flotte von 2 Pfd. Blauholz ausgefärbt, gelüftet, nach Zusatz von 1 Pfd. Rothbeize in die Flotte zurückgebracht, durch 10 Minuten geschönt, gespült und getrocknet.

Anilinblau. Für alle Anilinfarben müssen die baumwollenen Gewebe auf die beim Fuchsinroth angegebene Weise mit Brechweinstein präparirt, gallirt, durch Leimbrühe animalisirt und in essigsaurer Thonerde mordirt werden. Trotz aller dieser Hülfen haften übrigens die Anilinfarben in den baumwollenen Geweben nie mit jener Sattheit und jenem Lüstre, die sie auf Schafwolle und Seide zeigen. Beim Anilinblau kommen noch Schwierigkeiten der Flotte hinzu; die gewöhnlichen Anilinblauflotten sind mit Schwefelsäure schwach angesäuerte und mit Wasser bis zur beginnenden Fällung verdünnte Lösungen des reinen Farbstoffs in Weingeist oder Holzgeist, in welchen geistigen Flotten sich die Baumwolle nur sehr unvollständig färbt. Das Kartoffelfuselöl (Amylalkohol) besitzt zwar ein außerordentliches Lösungsvermögen für sämmtliche Anilinfarben, empfiehlt sich aber wenig durch seine zum Husten reizenden Dämpfe, die noch schädlicher auf die Gesundheit des Färbers einwirken als die Spiritusdünste.

Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel des Anilinblaues ist das Roh-Anilin. Die darin behandelten Stoffe müssen, gleich wie sie die Flotte verlassen, in sehr verdünnte Salpetersäure gebracht werden, wodurch sich salpetersaures Anilin auflöst, während das unlöslich gewordene Anilinblau in den Geweben fixirt ist und die sattesten Färbungen erzeugt, die überhaupt möglich sind. Des Kostenpunktes wegen müssen die salpetersauren Spülwasser, nachdem ihre Säure durch fortgesetzten Gebrauch neutralisirt erscheint, filtrirt werden, um das darin suspendirte Anilinblau wieder zu gewinnen. Die Filtrate von salpetersaurem Anilin können in den Färbereien abgedampft und zur Bereitung von Anilinbraun und Anilinschwarz weiter benutzt werden. Allerdings steht die Kostspieligkeit des Roh-Anilins, ganz abgesehen von dem starken Geruche dieses Körpers, einer ausgedehnten Verwendung dieser Flotte bei der Massenfärberei billiger Baumwollengewebe gründlich im Wege. Ein leichter verwendbares Flottenvehikel für die Anilinblaufärberei ist in dem geruchlosen Oelsüß oder Glycerin geboten, das gleichfalls sämmtliche Anilinfarben reichlich löst und eine ziemliche Verdünnung mit Wasser verträgt.

Purpurviolett. Die Stoffe werden in eine heiße Brühe von Schmacklaub eingetragen und darin erkalten gelassen; hierauf werden sie eine Stunde lang in einer Scharlachcomposition von 1 1/2° B. Dichte herumgenommen und in kaltem Wasser gespült. Nunmehr werden sie durch eine halbe Stunde in einem 60° C. warmen Decocte von 3 Pfd. Blauholz bewegt, gelüftet, in die inzwischen mit 1 Pfd. Scharlachcomposition avivirte Blauholzflotte zurückgebracht, nach 10 Minuten langem Verweilen herausgenommen, gespült und getrocknet; geschönt wird diese Farbe durch sehr verdünnte Alaunlösung oder Rothbeize, nüancirt wird sie in Braunroth durch Vermehrung des Sumachs, in Blauroth durch Vermehrung des Blauholzes.

Adelaidenfarbe oder lichter Purpur. Die Stoffe werden in einer Brühe von 2 Pfd. Sumach gallirt, ausgerungen und passiren während einer halben Stunde die Blauholzcomposition, worauf sie gut gespült und getrocknet werden. Die Blauholzcomposition wird bereitet, indem man 7 Raumtheile Salzsäure mit 1 Raumtheile Salpetersäure und 1 Raumtheile Wasser vermischt und auf jedes Pfund der enthaltenen Säure in diesem Gemische 3 Lth. Zinngranulatur auflöst. 16 Raumtheile einer concentrirten Blauholzbrühe werden mit 2 bis 3 Raumtheilen dieser Flüssigkeit gemischt und das Gemisch stellt die Blauholzcomposition dar. Diese Farbe kann mittelst Passiren durch verdünnte Scharlachcomposition nüancirt und avivirt werden. Die Scharlachcomposition ist eine Auflösung von Zinn in 3 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure und 1 Th. Wasser in solchem Verhältnisse, daß auf 1 Pfd. Säure 4 Lth. Zinngranulatur gehen.

Lilla, Pfirsischblüthenroth bis Lavendelblau in verschiedenen Nüancen. Diese Farben werden erzeugt, indem man die Stoffe in Scharlachcomposition mordirt und in Blauholzcomposition entsprechend ausfärbt. Die Nüancirung erfolgt durch Ab-

änderung der Concentration und Einwirkungsdauer der Beiz- und Flottenbäder; geschönt werden diese Farben in sehr verdünnter Alaunlösung oder Rothbeize. Man kann derartige Nüancen auch darstellen auf hell berlinerblau grundirten Stoffen nach zweifacher Methode: a) Die blau grundirten Stoffe passiren eine Viertelstunde lang ein Bad, welches aus warmem Wasser und 10 Pfd. Alauncomposition besteht. Letztere wird dargestellt, indem man in einer concentrirten Blauholzbrühe so viel Alaun auflöst, daß auf je 1 Pfd. des verwendeten Blauholzes je 1 Pfd. Alaun entfällt; nach eintägigem Abstehen ist die Composition zum Gebrauche fertig. b) Die berlinerblauen Stoffe werden in eine angesäuerte Saflorlösung eingetragen. Will man carthaminrothen Grund geben und denselben erst mit Berlinerblau schwach überfärben, so leistet dies dasselbe, nur consumirt man weit mehr Saflorroth.

Olivengrau. Die Stoffe werden eine Viertelstunde lang in einer Brühe von 1/2 Pfd. Sumach gallirt, der man nun 2 Lth. Eisenvitriol zusetzt, worauf die Stoffe noch einmal so lange darin verweilen; hierauf wird gespült, 20 Minuten lang in einer Brühe von 1/2 Pfd. Gelbholz behandelt, in einer Auflösung von 2 Lth. Alaun geschönt, gespült und getrocknet.

Steinfarbe. Die Stoffe passiren durch 20 Minuten eine Brühe von 1 Pfd. Sumach, werden gelüftet, in die inzwischen mit 2 Lth. Eisenvitriol versetzte Schmackbrühe zurückgebracht, nach viertelstündigem Verweilen darin gespült, durch ein Bad genommen, das aus warmem Wasser und 1 Lth. Alauncomposition oder auch bloß 1/2 Lth. Alaun besteht, gewaschen und getrocknet.

Steingrau mit Catechu. Die Stoffe werden eine Viertelstunde lang durch heißes Wasser genommen, das 2 Pfd. Catechuansatz enthält, gelüftet, in das Wasser mit 4 Lth. Eisenvitriol zurückgebracht, ebenso lange darin gelassen und gespült, hierauf werden sie 10 Minuten lang in einer warmen Brühe von 4 Lth. Blauholz herumgenommen, gelüftet und auf ebenso lange in die inzwischen mit 1 Lth. Alaun avivirte Flotte zurückgebracht, ausgerungen und getrocknet.

Graubraun, Drap. Die Stoffe werden eine Viertelstunde lang durch eine Brühe von 1/2 Pfd. Sumach hindurchgenommen, gelüftet, auf ebenso lange in die mit 2 Lth. Eisenvitriol versetzte Schmackbrühe zurückgebracht, gespült, dieselbe Zeit hindurch in einer Abkochung von 1/4 Pfd. Gelbholz, 4 Lth. Rothholz und 2 Lth. Blauholz behandelt, gelüftet, unter Zusatz von 2 Lth. Alaun in derselben Flotte noch 10 Minuten lang avivirt, ausgerungen, gespült und getrocknet.

Die Veränderung der Mengenverhältnisse der einzelnen Farbhölzer, des Sumachs und Vitriols erzeugen zahlreiche Nüancen. Eine sehr schöne Nüance dieser Farbe erhält man, wenn man die Stoffe früher in einem Bade behandelt, das 1 Pfd. Orleanansatz enthält, wodurch die Stoffe lachsfarbig grundirt werden, worauf man sie ebenso weiter behandelt, wie dies in diesem Abschnitte angegeben ist.

Graubraun mit Catechu. Die Stoffe bleiben eine Viertelstunde hindurch in einem kalten Bade, das 1 Pfd. Catechuansatz enthält, während kurzer Lüftung werden 2 Lth. Eisenvitriol zugesetzt, die in das Bad zurückgebrachten Stoffe darin gesotten, gespült und getrocknet.

Catechu-Rehbraun. Die Stoffe erfahren ein warmes Bad, welches 2 bis 4 Pfd. Catechuansatz enthält, in welchem sie eine Viertelstunde verweilen, hierauf kommen sie in eines der vier folgenden Bäder: a) heißes Bad von 2 Lth. doppelt chromsaurem Kali, b) kaltes Bad von 4 Lth. Bleizucker, c) warmes Bad von 4 Lth. Eisenvitriol; Schönung mit Seifenwasser, d) ein warmes Bad von 4 Lth. Manganvitriol, unter nachfolgender Avivage mit Seifenwasser.

Dunkelbraun mit Catechugrund auf Baumwolle und Leinen. Die gereinigten Garne oder Zeuge werden in einem schwachen Catechubade grundirt, ausgerungen, in einem kalten Bade von 1/4 Pfd. Eisenvitriol durch 20 Minuten mordirt, wieder ausgerungen, in einem heißen Bade von 3 Lth. doppelt chromsaurem Kali chromirt und gespült. Hierauf behandelt man sie eine Viertelstunde lang in einem kalten Bade von 2 bis 3 Lth. Zinnsalz und färbt sie 30 Minuten lang in einer 60° C. heißen Flotte von 2 Pfd. Blauholz aus.

Rothbraun mit Catechugrund auf Baumwolle und Leinen. Die im Catechubade grundirten Stoffe passiren durch eine Stunde ein kaltes Bad von 3/4 Pfd. Alaun, werden ausgerungen und in einer heißen Flotte von 1 1/2 Pfd. Blauholz und 1 Pfd. Rothholz ausgefärbt, gelüftet, in derselben Flotte auf Zusatz von 1 bis 2 Loth Zinnsalz geschönt, gespült und getrocknet.

Rehbraun. Die Stoffe werden 10 Minuten lang in einem heißen Bade bewegt, das aus gleichen Theilen siedenden Wassers und Orleanansatzes besteht, ausgerungen und gut gespült, hierauf passiren sie 20 Minuten vor und 20 Minuten nach der Lüftung eine Flotte von 2 Pfd. Gelbholz und 1 Pfd. Sumach, die während der Lüftung mit 6 Lth. Kupfervitriol versetzt worden war. Hierauf verweilen sie 10 Minuten vor und 10 Minuten nach der Lüftung in einem zweiten Flottenbade von 1/2 Pfd. Rothholz, 1/2 Pfd. Gelbholz und 1/4 Pfd. Blauholz, das während der zweiten Lüftung durch Zusatz von 2 Lth. Alaun geschönt worden war; hierauf werden sie gespült und getrocknet.

Einfaches Catechubraun. Die Stoffe werden zwei Stunden lang in einem Bade, das 2 bis 5 Pfd. Catechuansatz enthält, gesotten, ausgerungen, eine halbe Stunde lang durch eine heiße Lösung von 12 Lth. doppelt chromsaurem Kali durchgenommen, in kochendem Wasser gewaschen und schließlich zur Avivage in lauem Seifenwasser gespült.

Catechuchocoladebraun. Die nach vorigem Artikel gefärbten Stoffe verweilen eine Viertelstunde lang in einer Brühe von 1 bis 3 Pfd. Blauholz, werden gelüftet in die mit 4 bis 8 Loth Alaun inzwischen versetzte Flotte zurückgebracht und nach viertelstündigem Verweilen ausgerungen, gespült und getrocknet.

Französisches Chocoladebraun. Die geschmackten oder ungeschmackten Gewebe werden 30 Minuten lang in einer Zinnsalzlösung von 1 1/2° B. mordirt und gespült; hierauf passiren sie durch eine Viertelstunde eine siedende Flotte von 3 Pfd. Quercitronrinde, werden gelüftet, in die mit 1 Pfd. Zinnsalzlösung versetzte Flotte zurückgebracht und gespült. Hierauf

werden sie durch eine halbe Stunde in einer Brühe von 3 Pfd. Blauholz ausgefärbt, gelüftet, nach Zusatz von ½ Pfd. Rothbeize zur Flotte gebracht, darin 10 Minuten geschönt, gespült und getrocknet. Durch Zusatz von Gelbholz zur Blauholzflotte erzeugt man dunklere Nüancen.

Zimmtbraun. Die dunkelgelb durch Sumach und Quercitron grundirten Stoffe werden 20 Minuten lang in einer Brühe von 3 bis 4 Pfd. Rothholz auf 1 Pfd. Gelbholz behandelt, gelüftet, nach Zusatz von 4 Lth. Alaun in derselben Flotte geschönt, gespült und getrocknet.

Hellbraun. Die Stoffe werden durch 8 Minuten langes Verweilen in Rothbeize von 5° B. mordirt, mit Quercitrongelb grundirt, gespült und in einer Brühe von 2 Pfd. Rothholz und ½ Pfd. Blauholz ausgefärbt; hierauf in einer Lösung von 4 Lth. Kupfervitriol durch 15 Minuten nüancirt, gespült und getrocknet. Die ausgefärbten Stoffe können auch statt der Nüancirung mit Kupfervitriol in einer Auflösung von Mangan- oder Eisenvitriol avivirt werden.

Kasselerbraun. Die Gewebe werden durch eine halbe Stunde in einer Kupfervitriol- oder Grünspanlösung behandelt, welche 1 bis 2 Pfd. festes Salz enthält. Sie werden ausgerungen und sogleich in eine Auflösung von ½ Pfd. Blutlaugensalz getaucht, die mit ½ Pfd. Schwefel- oder Salzsäure angesäuert ist. Die Proceduren müssen zur Erzielung kräftiger Farben öfter wiederholt werden; nach jedesmaligem Ausfärben in der Blutlaugensalzflotte wird das Gewebe gespült, die fixirte Farbe ist Ferrocyankupfer oder Kasselerbraun, die sich durch verdünnten Salmiakgeist und Seifenwasser aviviren läßt.

Manganbister. Die Stoffe werden in einer Auflösung von 1 Pfd. Manganvitriol in siedendem Wasser durch eine halbe Stunde behandelt, ausgerungen und in ein schwaches Laugenbad getaucht, das durch Zusatz von Bleichflüssigkeit bedeutend geschärft oder durch Bleichflüssigkeit allein ersetzt werden kann. In dem gut gespülten Gewebe ist Manganoxydhydrat oder Manganhyperoxydhydrat fixirt. Die Farbe läßt sich mittelst Durchnehmen durch sehr verdünnte Blauholzcomposition oder Catechuansatz verschieden nüanciren und feuern.

Schwarz. Die Stoffe werden 12 Stunden lang in einem anfänglich siedenden, allmälig erkaltenden Aufguß von 3 Pfd. Sumach gallirt, ausgerungen, 10 Minuten lang in Kalkwasser behandelt, hierauf 20 bis 30 Minuten in Kupfervitriollösung herumgenommen, gut gespült, eine halbe Stunde lang in einer siedenden Brühe von 3 Pfd. Blauholz ausgefärbt, in Doppel-Adlervitriol (kupferhaltigem Eisenvitriol) geschönt, sehr gut gespült und getrocknet.

Kohlschwarz. Die Stoffe werden wie beim gewöhnlichen Schwarz behandelt, nur wird bei der Ausfärbeflotte dem Blauholze ⅓ bis ¼ seines Gewichts Gelbholz zugesetzt und statt des Vitriols mit essigsaurer Eisenbeize mordirt und avivirt.

Blauschwarz. Um schöne blauschwarze Töne hervorzurufen, müssen die Stoffe einen tiefen küpenblauen Grund erhalten, auf den man dann ein gewöhnliches Schwarz aufsetzt.

Chromschwarz, Holzschwarz. Die Stoffe werden in einem siedenden Bade behandelt, das 10 Pfd. Blauholzcomposition enthält. Während des Wallsuds werden 4 bis 8 Lth. einfach chromsaures Kali zugesetzt, nach kurzem Sude die Stoffe herausgenommen, in Seifenlösung avivirt, gespült und getrocknet.

Schwarz auf Baumwolle und Leinen. Die Stoffe werden zwei Stunden lang in einem Bade von 2 Lth. Soda und 1 Pfd. Gerberlohe gelinde gesotten, hierauf 30 Minuten lang unter steter Bewegung in einem kalten Bade von ½ Pfd. Eisenvitriol mordirt, ausgerungen, eine halbe Stunde lang in einem heißen Bade von 4 Lth. doppelt chromsaurem Kali chromirt, oberflächlich gespült, durch 30 Minuten in einer heißen, aber nicht siedenden Flotte von 3 Pfd. Blauholz und 1 Pfd. Gelbholz herumgenommen, in der Flotte erkalten gelassen, nach 6 Stunden herausgenommen, gespült und getrocknet oder vor dem Spülen in einem lauen Bade aus 12 Lth. grüner Seife (Hanfölseife) und 12 Lth. Gelbholz durch 30 Minuten geschönt.

Die Seidenfärberei. Auch hier ist so wie bei den Baumwollgeweben eine gründliche Reinigung der Stoffe erforderlich, ehe sie den Beizen- und Färbeflotten dargeboten werden dürfen.

Die Roh- oder Floretseide ist aber von Natur aus mit einem sogenannten Firniß oder einer Schale überzogen, welche aus Farbstoff, Gummi, Leim und eiweißartigen Stoffen besteht und deren gründliche Entfernung durch stundenlange heiße Soda- und Seifenbäder, die Degommage oder Entschälung, welche der eigentlichen Bleiche vorhergeht, von einem bedeutenden Gewichtsverluste unzertrennlich ist, der 20 bis 25 Proc. der Rohseide betragen kann und bei einem so kostbaren, nach dem Gewichte verkäuflichen Stoffe, wie die Seide, sehr empfindlich ist; deshalb ersetzt man häufig die Degommage durch die Schmeidigung, bei welcher die Seide nur wenig an Gewicht verliert und an Volum sogar gewinnt. Rohseide, die geschmeidig gemacht werden soll, passirt zuerst ein Bad, welches bei ungefähr 30° $^{1}/_{10}$ des Gewichts der Seide an gewöhnlicher Natronseife gelöst enthält. Die gespülte Seide wird hierauf geschwefelt und sofort in ein Bad gebracht, welches durch Auflösung von 20 Lth. Weinstein in 80 Pfd. Wasser dargestellt und mittelst Dampfröhren nahe der Siedhitze auf 80 bis 90° C. erhalten wird. In diesem heißen Weinsteinbade verweilt die Seide 1½ bis 2 Stunden, worauf sie in lauem Wasser vollständig gespült wird. Auf diese Weise ist die Seide gequollen, geschmeidig gemacht und zur Aufnahme der zartesten Farben vorbereitet.

Die einzelnen Farben werden am sichersten nach folgenden Recepten gefärbt, deren Ingredienzien auf 5 Pfd. Seide berechnet sind.

Roth. Die Stoffe passiren durch eine Viertelstunde eine Brühe von 1 Pfd. Rothholz und 1 Pfd. Gelbholz (welche Flotte durch Zusatz von etwas Blauholz verschieden nüancirt werden kann), werden gelüftet und in die inzwischen mit 10 Lth. Scharlachcomposition versetzte Flotte zurückgebracht, nach viertelstündigem Verweilen darin, kalt gespült und getrocknet.

Carmoisin. Die Stoffe passiren eine Stunde lang ein Beizbad, das auf 20 Maß Wasser 1 Pfd. Zinn-

chlorid, $SnCl_2$, gelöst enthält, worauf sie gespült werden. Man erzeugt sich nun eine Cochenilleflotte, indem man 2 Pfd. Cochenille in einem leinenen Sack in einen Kessel mit Wasser hängt und durch 30 bis 40 Minuten auskocht. Nach Entfernung des Cochenillesackes werden die mordirten Stoffe, nachdem die Flotte auf 30 bis 40° erkaltet ist, in die Flotte eingetragen, durch 2 bis 3 Stunden darin behandelt, kalt gespült und, wenn erforderlich, durch sehr verdünntes ammoniakalisches Cochenilleextract geschönt und nüancirt.

Scharlach. Diese Farbe wird gerade wie Carmoisin, aber auf Seide gefärbt, die mittelst Orleanansatz orangegelb grundirt ist.

Ordinaires Scharlach und Carmoisin. Rothholz wird mit seinem zehnfachen Gewichte Wasser ausgesotten, die nach 24-stündigem Stehen klar decantirte Brühe wird mit $1/_{20}$ ihres Gewichts Blauholzcomposition vermischt. Behandelt man in dieser Composition die Seide direct, so erhält man ordinaires Carmoisin; behandelt man die mit Orlean grundirte Seide, so erhält man ordinaires Scharlach.

Lyonerroth, Orchellinroth, Persioroth. Die sogenannte Orchelline oder der Lyonerpurpur ist ein aus den Orseilleflechten und dem Persio-Cudbear dargestelltes violettrothes bis purpurnes Extract, das in sehr verdünnter Kleesäure gelöst und an der Stelle von Persio und Orseille benutzt werden kann. 1 Pfd. Persio wird in einem leinenen Beutel in einen Wasserkessel gehängt und eine Viertelstunde lang ausgekocht. Die Stoffe werden nach seiner Entfernung durch 30 Minuten in dieser Flotte bewegt, hierauf gelüftet, in die mit 6 Lth. Scharlachcomposition roth nüancirte Flotte zurückgebracht und nach viertelstündigem Verweilen ausgerungen, gespült und getrocknet. Um bläuliche Nüancen zu erhalten, werden statt 6 Lth. Scharlachcomposition 6 Lth. Salmiakgeist der Flotte zugesetzt; für dunkelviolette Farben setzt man dem Persio $1/_4$ seines Gewichts Blauholz zu und avivirt mit 4 Lth. Scharlachcomposition, für braune Nüancen wird der Blauholzzusatz durch Gelbholz ersetzt.

Saflorroth in verschiedenen Nüancen. 1 bis 3 Pfd. Saflor, dessen gelbes Pigment auf bekannte Weise beseitigt ist, werden mit schwach alkalischem Wasser extrahirt. Die Carthaminlösung wird mit 2 bis 5 Lth. Schwefelsäure angesäuert und die gut gebleichten, rein gespülten Seidenstoffe werden in dieser Flotte circa 30 Minuten bis zu ihrer Erschöpfung herumgenommen, hierauf in warmem Wasser, das 2 Lth. Weinstein gelöst enthält, gespült, ausgerungen und getrocknet.

Es ist selbstverständlich, daß man durch Abänderung der Mengen und Mengenverhältnisse der einzelnen Stoffe zahlreiche Töne der einzelnen Farben erzielen kann.

Anilinroth. Die wäßrige Lösung der reinen Fuchsinkrystalle stellt eine substantive Flotte für Seide dar. Aus essigsaurer Lösung werden alle rothen Anilinfarben sehr satt auf Seide gefärbt; die festeste und satteste Farbe aber erhält man, wenn der bei dem Artikel Fuchsinroth der Baumwollenfärberei angegebene Fuchsinthonerdelack in essigsaurer Lösung verwendet wird. Auch eine Lösung des Anilinroths in Alkohol, Holzgeist, Kartoffelfuselöl, Roh-Anilin und Glycerin kann je nach Umständen als Flotte der Anilinrothfärberei auf Seide benutzt werden. Auch von der unter dem Namen Corallin bekannten rothen Nüance gelten dieselben Färbeverhältnisse, wie von dem Anilinroth (Fuchsin, Rosein, Azalein, Pariserroth, Neuroth, Magenta- und Solferinoroth).

Chicaroth. Die Seide wird mit verdünnter Zinncomposition gebeizt und in siedender, gesättigter, wäßriger Chicalösung, die etwas Seife und Borax zugesetzt enthält, ausgefärbt. Der Zusatz der alkalischen Seife ist zur Auflösung des in reinem Wasser unlöslichen Chicaroths erforderlich, der Boraxzusatz unterstützt sowohl die Auflösung, als auch die Fixirung des Pigmentes in der mordirten Seide. Die Farbe ist tief orangeroth.

Carajururoth. Das brasilianische Carajuru wird in ganz gleicher Weise auf Seide gefärbt, wie das analoge Chicaroth. Die Farbe ist tief zinnoberroth.

Murexidroth. Das aus Guano dargestellte Murexid wird in kochendem Wasser gelöst und giebt unter Zusatz von Sublimat oder salpetersaurem Quecksilberoxyd oder auch von Secretage eine substantive Flotte für Rosa, Carmoisin, Hochroth und Purpur ab, je nach der Concentration der Murexidflotte und der Art und Menge des Quecksilbersalzes. Der Umstand, daß bisher die Fixirung der Murexidfarben nur durch Vermittlung der höchst giftigen Quecksilbersalze gelang, im Verein mit der Kostspieligkeit und Vergänglichkeit der Farbe, hat auch in früherer Zeit die Verbreitung der Murexid- und Alloxanfarben aus Harnsäure sehr erschwert, bis sie die modernen Anilinfarben ganz in Vergessenheit brachten.

Orange. Der Orleanansatz für Seide unterscheidet sich von dem gewöhnlichen für Baumwolle nur dadurch, daß die Potasche durch eine größere Menge Seife ersetzt ist; in diesem concentrirten Orleanansatz werden die Stoffe bei 50° C. durch eine Viertelstunde bewegt, in warmem Wasser gewaschen, wenn erwünscht, in sehr verdünnter Weinsäurelösung geschönt und gefeuert, hierauf sehr gut gespült und getrocknet.

Anilinorange. Die Stoffe werden durch eine Viertelstunde in der Auflösung des Anilinorange behandelt, in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gespült und getrocknet.

Mandarinengelb. 1 Pfd. Salpeter wird in warmem Wasser gelöst und mit $1/_2$ Pfd. Schwefelsäure versetzt, die Stoffe werden darin eine viertel bis eine halbe Stunde bei 40 bis 70° C. behandelt, in Wasser gewaschen, im Seifenbade nüancirt, gespült und getrocknet.

Pikrinsäuregelb. Die Stoffe werden in einer heißen Lösung von $1/_4$ Pfd. Pikrinsäure durch eine halbe Stunde behandelt, ausgerungen, in ein warmes Bad gebracht, das 1 Pfd. Bleizucker gelöst enthält, der früher durch Kochen mit geschlämmter Glätte in dreibasisch essigsaures Bleioxyd, Bleiextract oder Bleiessig umgewandelt wurde. Die Stoffe werden ausgerungen, 5 Minuten lang in einem sehr verdünnten Seifenbade geschönt und getrocknet.

Purreegelb (Jaune indien). Eine Auflösung von 4 Lth. Purree in so wenig Salpetersäure, als eben zur Lösung hinreicht, giebt mit überschüssigem Wasser eine Flotte, die Seide substantiv aprikosengelb färbt. Wasser,

$^1/_4$ Pfd. Purree und $^1/_4$ Pfd. Borax geben eine Flotte, die substantiv schwefelgelb färbt. Der Purree, das Jaune indien, die euranthinsaure Magnesia, läßt sich in borakalischer und salmiakalischer Flotte auch auf Pflanzengewebe färben, die mit essigsaurer Thonerde satt gebeizt sind, welcher Verwendung jedoch die Kostspieligkeit des Pigments im Wege steht.

Quercitrongelb. Die Stoffe werden durch 30 Minuten in einem Bade mordirt, das auf je 10 Pfd. Wasser 1 Pfd. Alaun gelöst enthält, hierauf heiß gespült, eine halbe Stunde lang in der Brühe von 2 Pfd. Quercitronrinde wieder ausgefärbt, gelüftet, nach Zusatz von 2 Pfd. Alaunlösung oder 4 Lth. Zinnsalzlösung in derselben Flotte noch 10 Minuten lang behandelt, ausgewaschen und in einer Lösung von weißer Natronseife geschönt.

Lachsgelb, Rostgelb, Nankinggelb. Warmes Seifenwasser, so viel nämlich, als zur Behandlung von 5 Pfd. Seide erforderlich ist, wird mit 1 Pfd. Orleanansatz vermischt, in dieser Flotte werden die Stoffe eine viertel bis eine halbe Stunde behandelt, ausgerungen und getrocknet.

Gold- bis Strohgelb. Je nach der Nüance werden 1 bis 3 Pfd. Orleanansatz mit warmer Seifenlösung verdünnt; die darin durch eine Viertelstunde behandelten Stoffe werden gewaschen, durch 20 Minuten in einer Brühe von $^1/_2$ Pfd. Quercitronrinde herumgenommen, gelüftet, nach Zusatz von 2 Loth Scharlachcomposition in die Quercitronflotte zurückgebracht und nach 10 Minuten langer Avivage gespült und getrocknet.

Waugelb. Die Stoffe werden in einer 10-procentigen Alaunlösung durch eine Stunde gebeizt und warm gespült. Die gebeizten Stoffe werden in eine heiße Brühe von 2 Pfd. Wau eingetragen, worin sie eine halbe Stunde bleiben, nach kurzer Lüftung in die mit 1 Pfd. der Alaunlösung geschönte Wauflotte auf 30 Minuten zurückgebracht, gespült und getrocknet. Diese Nüance von Waugelb gleicht dem Citrongelb.

Bernsteingelb hingegen erhält man, wenn man zur Wauflotte eine geringe Menge Orlean zusetzt oder die Seide früher mit schwachem Orleanansatze grundirt.

Flavingelb. In neuerer Zeit kommt unter dem Namen Flavin ein amorphes blaßgelbes Farbstoffextract zum Gelbfärben in den Handel, das ein Gemisch von Morinsäure und Moringerbsäure ist, also dem Gelbholze von Morus tinctoria gebührt. Aus seiner heißen wäßrigen Lösung lassen sich mit Thonerde gebeizte Stoffe gelb färben; die gelben Farben werden durch verdünnte Laugen- und Schmierseifenbäder orange, durch Eisenvitriol- und Kupfervitriollösungen olivengrün nüancirt.

Berberitzengelb. Das Wurzelholz des Weinschädlings- oder Berberitzenstrauches enthält ein Alkaloid, dessen sämmtliche Salze intensiv gelbfärbig sind. Kocht man die Berberitzenwurzel mit 10-proc. Alaunlösung aus, so erhält man eine gelb gefärbte Brühe, welche Seidenstoffe direct gelb färbt. Zum Färben von 5 Pfd. Seide sind ungefähr ebenso viel Pfunde Berberitzenwurzel erforderlich.

Wongshygelb, Oranien. Eine siedende, gesättigte Auflösung von Wongshy (den gepulverten Samenkapseln einer enzianartigen Pflanze) ist eine substantive, oraniengelbe Flotte für Seide.

Grün. Die Seide wird auf bekannte Weise in Alaunlösung gebeizt, hierauf in einer Brühe von 6 Pfd. Gelbholz behandelt, nach halbstündiger Einwirkung werden der Flotte während vorübergehender Lüftung der Seide 4 bis 8 Lth. Indigcarmin je nach der Nüance zugesetzt, die Stoffe abermals eine halbe Stunde darin behandelt, gewaschen und getrocknet.

Erbsengrün. Die Stoffe werden in einer halb so schwachen Alaunlösung als gewöhnlich eine Stunde gebeizt (5-proc. Lösung) und warm gespült; nun kommen sie in eine Brühe, die man durch einstündiges Abkochen von 4 Pfd. Ebenholzspänen erzeugt hat, worin sie eine halbe Stunde verweilen. Während ihrer Lüftung bringt man ein wenig, höchstens 1 Lth. Indigcarmin in die Flotte, behandelt in derselben die Stoffe noch 10 weitere Minuten, nimmt sie durch eine sehr verdünnte Alaunlösung, spült und trocknet sie.

Flaschengrün. Die Stoffe werden in einem Bade warm gebeizt, das auf 2 Pfd. Alaun 1 Pfd. Eisenvitriol enthält, und nach einstündiger Mordirung warm gespült, hierauf passiren sie 30 Minuten lang eine Brühe von 6 Pfd. Gelbholz, in die sie nach vorübergehender Lüftung und nach erfolgtem Zusatze von 3 bis 6 Loth Indigcarmin (der stets früher in höchst verdünnter Schwefelsäure gelöst worden) wieder zurückkehren, um darin 20 weitere Minuten zu verbleiben, worauf sie gespült und getrocknet werden. Setzt man der Flotte $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ des Gewichts vom Gelbholze Blauholz zu, wobei man schließlich stets mit Alaun avivirt, so entstehen olivengrüne Nüancen.

Helles Olivengrün. Die Stoffe werden hell berlinerblau grundirt, hierauf 20 Minuten lang durch eine Brühe von 2 Pfd. Gelbholz und $^1/_2$ Pfd. Orseille durchgenommen, gelüftet, nach Zusatz von 2 Loth Alaun 10 Minuten lang avivirt, gespült und getrocknet.

Anilingrün wird direct aus seiner Lösung in einer 50° C. warmen Flotte gefärbt und in schwacher Seifenlösung gespült.

Mandaringrün. Mandaringelb gefärbte Seide wird berlinerblau ausgefärbt, wie dies später bei den blauen Farben angegeben werden wird, und in alaunhaltigem Wasser gespült.

Pikringrün. 1 Pfd. rothes Blutlaugensalz und $^1/_4$ Pfd. Pikrinsäure werden in wäßriger Lösung in Wallsud gebracht, hierauf erkalten gelassen und bei ungefähr 60° C. die Stoffe eine halbe Stunde lang durchgenommen, in alaunhaltigem Wasser gespült und getrocknet. Uebrigens ist klar, daß die Mischungsfarbe Grün noch auf mannigfaltige andere Arten sich darstellen läßt und im Allgemeinen überhaupt, indem man entweder blau grundirte Zeuge gelb ausfärbt, oder gelb grundirte Zeuge blau ausfärbt; nur gewisse Farben müssen wegen ihrer Unverträglichkeit gemieden werden; so zerstört Pikrinsäure sehr rasch das Sächsischblau, ja selbst das weit echtere Küpenblau wird von ihr angegriffen, das gleichfalls zur Grundirung grüner Farben benutzt werden kann; behandelt man z. B. eine blaß küpenblau grundirte Seide zuerst in einer gewöhnlichen Alaunbeize und dann in einer concentrirten war-

men boraxalischen Purreeflotte, so erhält man ein sehr schönes und echtes Seladongrün.

Himmelblau, Sächsischblau. $^1/_2$ bis 1 Pfd. Indigcarmin wird in Wasser vertheilt, nur so viel Schwefelsäure zugesetzt, als zur Auflösung desselben unbedingt nöthig ist, eine Lösung von 2 bis 4 Lth. Alaun zugegeben und in dieser Flotte die Seide 20 bis 30 Minuten lang bewegt, hierauf in alaunhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet. Statt des Indigcarmins kann man sich selbstverständlich auch des abgezogenen Blaues und des indigschwefelsauren Kalkes bedienen. Selbstverständlich kann die Seide auch küpenblau gefärbt werden, und zwar geschieht dies am zweckmäßigsten in einer kalten Vitriol- oder Zinnsalzküpe; die ausgerungene und vergrünte Seide passirt ein Bad von 4 Lth. salpetersaurem Kupferoxyd in Wasser gelöst, wird gespült und getrocknet.

Lavendelblau. — a) Blauholzblau. In der nöthigen Menge Wasser werden 1 bis 2 Pfd. Blauholzcomposition gelöst, theils mit, theils ohne Zusatz von etwas Sächsischblau, um die Nüance zu bläuen, und in dieser Flotte wird die Seide 20 bis 30 Minuten lang bewegt, gespült und getrocknet. — b) In einem Bade von 60 bis 70° C. warmem Wasser wird so viel weiße Natronölseife gelöst, daß die Flüssigkeit einen deutlichen Schaum giebt, hierauf $^1/_4$ Pfd. bis $^1/_2$ Pfd. Orseille zugegeben; nachdem die Seide eine Viertelstunde lang dieses warme Orseillebad passirt hat, wird sie ausgerungen und getrocknet; nimmt man statt der Orseille 2 bis 4 Lth. Persio, so entsteht ein mehr röthlicher Lavendelton, welcher bei Beschränkung der Seifenmenge des Bades endlich in Lilla übergeht.

Berlinerblaue Farben. Turnbullsblau. Man bereitet sich zuerst ein Mordant von Eisenchlorür, indem man in Salzsäure, welche mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt ist, Brucheisen oder Eisenfeilspäne bis zur Sättigung auflöst, wobei sich bekanntlich Wasserstoffgas entwickelt, das man im freien Luftzuge entweichen läßt; zuletzt wird die Flüssigkeit mit überschüssigem Eisen gelinde erwärmt und filtrirt. 2 bis 3 Pfd. dieser Lösung werden mit 1 Pfd. Zinnchlorid ($SnCl_2$) in der nöthigen Menge Wasser gelöst und die Seide 30 bis 40 Minuten lang in diesem Bade mordirt, ausgerungen und in einer warmen Lösung von $^1/_2$ Pfd. rothem Blutlaugensalze ausgefärbt, schließlich in alaunhaltigem Wasser gespült; fällt die Farbe nicht satt genug aus, so muß die ganze Procedur nochmals wiederholt werden.

Berliner-Himmelblau. In der nöthigen Menge Wasser werden $^1/_2$ bis $^3/_4$ Pfd. der salpetersauren Eisenbeize gelöst, die Seide in diesem Bade 30 bis 40 Minuten bewegt und in kaltem Wasser gespült. Hierauf wird sie in einer Lösung von 6 bis 8 Lth. gelben Blutlaugensalzes in kaltem Wasser, welche mit 4 bis 5 Lth. Schwefelsäure angesäuert wurde, 10 bis 15 Minuten lang ausgefärbt, in kaltem alaunhaltigem Wasser gespült und getrocknet.

Königsblau. 6 Loth Zinnsalz werden in 1 Pfd. Wasser gelöst, das mit $^1/_2$ Pfd. Salzsäure angesäuert wurde; diese saure Zinncomposition wird mit 2 Pfd. der salpetersauren Eisenbeize gemischt, mit der erforderlichen Wassermenge verdünnt, die Seide eine halbe Stunde darin mordirt und ausgerungen; die mordirte Seide passirt nun eine Viertelstunde lang eine Lösung von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Pfd. gelben Blutlaugensalzes in Wasser, welche mit $^1/_4$ Pfd. Schwefelsäure angesäuert ist, wird hierauf in einer Lösung von 4 Lth. Alaun gespült und getrocknet.

Wolframblau. Die Seide wird durch eine halbe Stunde in einem Bade mordirt, das durch Auflösung von 2 Pfd. Zinnchlorid ($SnCl_2$) in Wasser bereitet wurde; auch Pinksalz, Zinnsalmiak, Zinnchloridammonium ist gut verwendbar. Nach dem Ausringen kommt sie in ein Bad von 1 Pfd. wolframsaurem Natron, das in Wasser gelöst ist, in welchem sie 15 Minuten verweilt und hierauf gespült wird. Nimmt man die so vorbereitete Seide nun mehrmals durch die oben erwähnte saure Zinnsalzlösung, so schlägt sich blauer Carmin, wolframsaures Wolframoxyd in der Faser nieder und färbt dieselbe echt blau mit einem Stich in Violett.

Anilinblau. Die mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Anilinblaus, Azulins, Bleu de Lumière, Bleu de Mulhouse, in Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol und Glycerin, so weit als ohne Fällung zulässig, mit Wasser verdünnt, ist eine substantive Flotte, um Anilinblau auf Seide zu färben. Die Schönung erfolgt stets durch Spülen in sehr verdünnter Salpetersäure und schließliches Auswaschen in Wasser. Sehr tiefe Töne von Anilinblau werden gefärbt, wenn man die Seide in einer warmen, gesättigten Auflösung von Anilinblau in Roh-Anilin behandelt und die bloß abgetropfte Seide in kalter, stark verdünnter Salpetersäure spült und schließlich mit Wasser vollständig auswäscht.

Violett. Durch bloße halbstündige Behandlung der Seide in gewöhnlicher Blauholzcomposition und Auswaschen in kaltem Wasser läßt sich eine weinrothe bis violette Farbe erzielen. Die Blauholzcomposition ist selbstverständlich dadurch nicht erschöpft und kann zu weiteren Färbezwecken benutzt werden.

Flechtenviolett. 1 Pfd. Orseille oder $^1/_4$ Pfd. Persio werden in heißer Seifenlösung gelöst, die Seide in diesen Flotten eine halbe Stunde lang herumgenommen, wenn nöthig nach dem Ausringen und Spülen durch kurzes Verweilen in einer Lösung von indigschwefelsaurem Kalk nüancirt und getrocknet.

Ponceau. Hierzu ist die von Malégue erfundene Zinncomposition erforderlich, welche durch Auflösen von 1 Pfd. Zinnfeile in 2 Pfd. concentrirter Salzsäure unter Zugabe von 18 Lth. Salpetersäure dargestellt wird. Die Ponceauflotte wird nun folgendermaßen angesetzt: 20 Pfd. ammoniakalische Cochenille werden in dem 10-fachen Gewichte Wasser gelöst, die Lösung 10 Minuten lang gesotten, hierauf 1 Pfd. Zinnsalz ($SnCl$), 2 Pfd. Weinstein, 5 Pfd. Schwefelsäure und 4 Pfd. der Malégue'schen Zinncomposition zugesetzt. Nach einstündigem Kochen läßt man die Brühe im Steinzeuggefäße erkalten und decantirt. Zur erkalteten decantirten Flüssigkeit setzt man 6 Pfd. Saflorcarmin, wie er im Handel vorkommt, und kann nun unmittelbar das Ponceaufärben der Seide beginnen

und unter periodischem Zusatz von 3 Pfd. Saflorcarmin lange Zeit fortsetzen, bis endlich die ganze Kraft der Flotte erschöpft ist. Nimmt man zu dieser Composition statt 4 Pfd. *Malégue*'scher Zinncomposition nur 2 Pfd. derselben, hingegen statt 6 Pfd. 10 Pfd. Saflorcarmin, so erhält man ein Rosabad, worin sich die Seide schön rosenroth färben läßt.

Anilinviolett. Jede angesäuerte Lösung des Anilinvioletts, Parme d'anilin, Violet de l'Impératrice in Weingeist, Holzgeist, Fuselöl oder Glycerin, soweit als thunlich mit Wasser verdünnt, stellt eine substantive Flotte für Violett auf Seide dar. Uebrigens läßt sich das Anilinviolett auch aus verdünnter salzsaurer Lösung, ähnlich dem Anilinroth, auf Seide fixiren.

Die Zahl der violetten Farben läßt sich bedeutend vermehren, wenn man bedenkt, daß jedes roth grundirte Gewebe, das blau überfärbt wird, und jede blau grundirte Seide, auf die man nachträglich ein passendes, verträgliches Roth aufsetzt, violette Mischungsfarben zeigen müssen.

Schiefergrau. Die Seide wird 30 Minuten lang durch eine Brühe von 1 Pfd. Schmacklaub, $^1/_4$ Pfd. Blauholz und $^1/_4$ Pfd. Gelbholz passirt, gelüftet, auf eine halbe Stunde in die inzwischen mit $^1/_4$ Pfd. Eisenvitriol nüancirte Flotte zurückgebracht, kalt gespült und getrocknet.

Gelbgrau. Die Seide wird durch eine Viertelstunde in einem Bade bewegt, das aus dem nöthigen Wasser und 1 Pfd. Orleanansatz besteht, gewaschen, auf eine Viertelstunde in eine Abkochung von 1 Pfd. Schmacklaub und 1 Pfd. Gelbholz gebracht und gelüftet; nach der Lüftung kehrt die Seide in die inzwischen mit $^1/_4$ Pfd. Eisenvitriol und 2 bis 3 Lth. Alaun nüancirte Flotte zurück, die sie nach 10 Minuten Aufenthalt wieder verläßt, um in kaltem Wasser gespült und getrocknet zu werden. Durch Aenderung der gegenseitigen Mengenverhältnisse und theilweisen Ersatz des Gelbholzes durch Blau- und Rothholz läßt sich eine ganze Abstufung beliebter grauer Modefarben erzielen.

Graubraun. Die Seide wird eine Viertelstunde lang in einer Brühe von $^1/_2$ Pfd. Schmacklaub und $^1/_2$ Pfd. Gelbholz herumgenommen, gelüftet, auf 20 bis 30 Minuten in die mit $^1/_4$ Pfd. Eisenvitriol nüancirte Flotte zurückgebracht, kalt gespült, 15 Minuten lang in einem Bade aus Wasser und $^1/_2$ Pfd. Orseille behandelt und getrocknet; soll der Ton ins Röthliche stechen, so wird dem Orseillebade ein Decoct von $^1/_4$ Pfd. Gelbholz und 2 Lth. Alaun zugesetzt; soll aber die Nüance ins Grünliche hinüberspielen, so wird das Orseillebad mit einer Brühe von $^1/_4$ Pfd. Gelbholz und einer veränderlichen Menge einer neutralisirten Indigcomposition oder mit etwas Abgezogen-Blau vermischt.

Braun. Die Seide wird mit Orlean grundirt, hierauf eine halbe Stunde lang durch eine Brühe von 3 Pfd. Gelbholz, $^1/_4$ Pfd. Schmacklaub und $^1/_4$ Pfd. Rothholz passirt, gelüftet, nach der Lüftung noch einmal durch eine Viertelstunde in die inzwischen mit 6 Loth Eisenvitriol nüancirte Flotte zurückgebracht, hierauf gut in Wasser gespült und zuletzt durch eine verdünnte Alaunlösung genommen. Durch Zusatz von Blauholz zur obigen Flotte läßt sich die Farbe nüanciren, auch kann die fertige Farbe durch nachträgliche Behandlung in Abkochungen von Gelb-, Roth- und Blauholz in alaunhaltigem Wasser zum erforderlichen Tone abgestuft werden. Durch Weglassung des Rothholzes aus obiger Flotte, die somit nur aus Gelbholz und Sumach bestehen darf, erhält man das sogenannte *Kalifornienbraun.*

Flechtenbraun. Die Seide wird mit Orlean grundirt, eine Viertelstunde lang in einem schwachen Eisenbade von $^1/_4$ Pfd. Eisenvitriol mordirt, gut gespült, eine halbe Stunde lang durch eine Flotte von 3 Pfd. Gelbholz, $^1/_2$ Pfd. Blauholz und 1 Pfd. Orseille passirt, gelüftet, eine Viertelstunde lang nach Zusatz von 2 Lth. Alaun in derselben Flotte geschönt, gewaschen und getrocknet. Die Orseille kann, mit geringer Veränderung der Nüance, durch ihr gleiches Gewicht Rothholz (Brasil- oder Pfirsichholz) ersetzt werden.

Rothbraun. a) mit Orleangrund. Die in Orleanansatz tief orange grundirte Seide passirt durch eine Viertelstunde die Blauholzcomposition, wird gespült und getrocknet. b) ohne Orleangrund. Die Seide wird 1 Stunde lang im warmen fünfprocentigen Alaunbade mordirt und gespült; hierauf passirt sie eine halbe Stunde lang eine Brühe von 1 Pfd. Gelbholz, 2 Pfd. Pfirsichholz und $^1/_2$ Pfd. Blauholz, wird gelüftet, in die mit 4 Lth. Alaun inzwischen versetzte Flotte auf 10 Minuten zurückgebracht, gespült und getrocknet.

Chocoladebraun. Die Seide wird 1 Stunde lang im warmen, stärkeren (10-proc.) Alaunbade mordirt, warm gespült, durch 30 Minuten in einer Brühe von 3 Pfd. Pfirsichholz und 1 Pfd. Blauholz gefärbt, gelüftet, nach Zugabe von 4 Lth. Alaun in derselben Flotte durch eine Viertelstunde geschönt, gespült und getrocknet.

Broncebraun, Erzbraun. Die Seide verweilt eine Viertelstunde lang in einer Lösung von $^1/_4$ Pfd. Gelbholz und $^1/_4$ Pfd. Orseille, wird gelüftet, auf eine Viertelstunde in die inzwischen mit 4 Lth. Eisenvitriol nüancirte Flotte zurückgebracht, gespült und getrocknet.

Blondbraun. $^1/_2$ Pfd. Gerbstoff, Gerbsäure oder Tannin wird mit $^1/_2$ Pfd. Glycerin gemischt und erhitzt, bis Alles zu einer dunkelbraun schwarzen, zähen Flüssigkeit zerflossen ist, hierauf in siedendem Wasser gelöst und filtrirt. In dieser Flotte färbt sich die mit Alaun oder essigsaurer Thonerde mordirte Seide je nach Concentration und Dauer der Einwirkung hellgelbblond bis dunkelblondbraun (von Gallhuminsäure).

Sogabraun. In einem Decocte von 5 Pfd. Sogarinde (die aus Japan in den Droguenhandel gekommen ist) färbt sich die mit Thonerde mordirte Seide echt und glänzend braun.

Catechubraun. Die Seide wird in salpetersaurer Eisenbeize (1 bis 2 Pfd.) durch eine halbe Stunde mordirt, hierauf in eine Brühe von 2 Pfd. Catechu eingetragen, die heiß mit 4 Lth. doppelt chromsaurem Kali versetzt wird; nach 10 Minuten wird die Seide gespült und getrocknet.

Anilinbraun. Die im Handel vorkommende Lösung des Anilinbrauns ist eine substantive Flotte für Braun auf Seide.

Manganbister. Die Seide wird in einem Bade,

das aus Wasser und 2 Pfd. Manganvitriol besteht, bei 50° C. durch eine halbe Stunde behandelt, hierauf unmittelbar nach dem Abtropfen in ein verdünntes Laugenbad gebracht, das 1/5 seines Volums Bleichflüssigkeit enthält, sofort in Seifenwasser gespült und getrocknet. Die Farbe besteht hierbei in dem durch Fällung und Oxydation hervorgegangenen und in der Faser fixirten Hydrate des Manganoxyds und Hyperoxyds, die Farbe selbst ist wenig feurig und macht die Seide spröde, weshalb sie selten erzeugt wird.

Weiß, Pariserweiß. Die zum Bade erforderliche Menge Wasser wird mit so viel Seife versetzt, bis ein deutliches Schäumen auftritt, hierauf 1 Lth. Orseille zugesetzt (oder statt deren 1 Quentchen Persio), die Seide eine Viertelstunde darin behandelt, gespült und getrocknet.

Perlweiß. Die selbstverständlich vollkommen gebleichte Seide wird 10 Minuten lang in einem Bade bewegt, das aus Wasser und 2 Lth. Blauholzcomposition besteht; bei Vermehrung dieser Menge geht die Farbe allmälig in Perl- oder Campechegrau über.

Krappbraun. Die Seide wird in einer Beize aus essigsaurer Thonerde und 1/3 bis zu der Hälfte ihres Gewichts essigsaurem Eisen von 6° B. Dichte durch eine halbe Stunde mordirt, gespült, in einem Kleienbade, das aus 1 Pfd. Weizenkleie und 60° warmem Wasser hergestellt wird, durch eine halbe Stunde gereinigt, hierauf in einer Flotte aus 2 Pfd. Garancin (käuflichem gereinigten Krapp) und 1 Pfd. Schmacklaub (oder an dessen Stelle 1/4 Pfd. Galläpfelmehl) bei 60° C. eingetragen, darin bei allmälig bis zum Kochen gesteigerter Hitze durch 1 Stunde bewegt, hierauf geklopft, gespült, eine halbe Stunde lang in einem 70 bis 80° C. warmen Seifenbade (aus 1/2 Pfd. Marseiller Seife und Wasser bestehend) geschönt, gespült und getrocknet. Setzt man dieser Flotte 1/2 bis 1 Pfd. Quercitronrinde zu, so erhält man sehr schöne goldbraune Farbentöne.

Läßt man aus der Beize das essigsaure Eisenoxyd weg, behandelt aber sonst die Seide in gleicher Weise, so erhält man echte adrianopel- bis braunrothe Töne.

Kasselerbraun. Die Seide wird in einem Bade aus 1 Pfd. Grünspan und 1/2 Pfd. salpetersaurem Kupferoxyd mordirt, ausgerungen und in ein Bad gebracht, welches auf 1 Pfd. gelbes Blutlaugensalz 1/4 Pfd. Schwefelsäure enthält; hierauf gespült, in Seifenwasser geschönt und getrocknet. Die Farbe ist Ferrocyankupfer.

Schwarze Farben. Beim gewöhnlichen Schwarzfärben der Seide wird dieselbe zuerst in einer concentrirten Brühe von Gerbstoff gallirt, wozu man in Deutschland theils Galläpfelmehl, theils Knoppernextract, in Frankreich meist das Extract des Aesculus- oder Kastanienholzes, in England endlich vorwaltend das Schmacklaub benutzt; hierauf wird die Seide, die eine beträchtliche Menge von Gerbstoff in ihre gequollenen Fasern aufgenommen hat, in ein Bad von holzessigsaurem Eisenoxyd gebracht, in welches sie nach mehrfacher intercurrirender Lüftung so oft wieder zurückgebracht wird, bis sie nach der letzten Lüftung eine hinreichend schwarze Färbung zeigt. Auch das Galliren wird erforderlichen Falls mehrfach wiederholt; so wird beim sogenannten Hamburgerschwarz ein dreimaliges Gallirbad aus je 10 Pfd. Knoppernextract verwendet, und das erste Bad auf 35° C., das zweite auf 45° C. und das letzte auf 65° C. erhitzt. Die gefärbte Seide wird gut gespült und in einem Oelbade aus 1/2 Pfd. Oelseife und 1/4 Pfd. Baumöl behandelt, um sie geschmeidig oder griffig zu machen. Bei dieser Behandlung vermehrt sich das Gewicht der Seide oft um 100 Proc.

Um die immer kostspieliger werdenden Gerbstoffe mehr zu sparen und dennoch echt schwarze Farben auf schwerer Seide zu erzeugen, bedient man sich folgenden neuen Verfahrens. Möglichst rostfreies Brucheisen oder gebrochene neue Eisenstangen von ziemlicher Dicke werden in mäßig verdünnter, gut gekühlter Salpetersäure langsam aufgelöst, damit im Unterschiede von der gewöhnlich salpetersauren Eisenbeize das Eisen als salpetersaures Oxydul vorhanden bleibe. Die gut ausgekochte und gewaschene Seide kommt nun zuerst in dieses kalte Eisenbad, worin sie ungefähr eine Viertelstunde verweilt, sie verläßt dasselbe olivengrün und bleibt nun feucht so lange der Luft dargeboten, bis sie eine rein rostgelbe Farbe angenommen hat; hierauf wird sie gut gespült, um alle nicht befestigte Beize zu entfernen; zur Sicherheit des Erfolges wird diese Beize noch einmal wiederholt. Die zwei, ja selbst drei Male solchergestalt mit Eisen mordirte Seide passirt 20 bis 30 Minuten lang unter steter Bewegung ein Bad, welches 30° C. warm ist und aus Campecheholzextract (Blauholzextract) mit einem kleinen Zusatz von Wau, Quercitron oder Gelbholz besteht und dem man etwas Kupfervitriollösung zugesetzt hat. Die Seide zeigt, wenn sie dieses Bad verläßt, zwar ein tiefes glänzendes Schwarz, hat aber einen spröden Griff und 25 Proc. an ihrem Gewichte eingebüßt, so daß 100 Pfd. Rohseide höchstens 75 Proc. schwarze Seide liefern würden. Um diese Uebelstände zu beseitigen, passirt man sie zuerst durch lauwarmes Wasser, dem man 1 Proc. Baumöl zusetzt, das man früher durch Schütteln mit Natronlauge halb verseift, halb emulsirt hat, wodurch der Griff der Seide verbessert wird; hierauf kommt die Seide in ein Bad von basisch essigsaurem Bleioxyd, in welchem sie bei 40° C. 2 bis 4 Stunden, bei 80° C. aber (falls man das Bad nämlich heißer anwenden wollte) nur 1 bis 2 Stunden verweilt. Das Bleibad wird bereitet, indem man 1 Ctnr. fein geschlämmte Bleiglätte mit 16 bis 17 Pfd. Holzessigsäure und so viel Wasser behandelt, daß das abgezogene Bad von basisch essigsaurem Bleioxyd bei 40° C. gerade 45° B. Dichte zeigt. Durch diese Behandlung ist die Seide zwar wieder geschwert, allein der Glanz und die Tiefe der Farbe hat gelitten; sie wird nun ausgerungen und in einem warmen geschlossenen Raume, einem Kasten oder einer Kammer, in einem Strome von Schwefelwasserstoff getrocknet, den man aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure am Boden der Kammer oder des Kastens entwickelt; da das Schwefelwasserstoffgas unathembar, sehr giftig, mit Luft gemengt sogar explosiv ist und bei Annäherung einer Flamme sich entzündet; da es ferner ein großer Feind der organischen

Farben ist, besonders der Saflorfarben, die es bleicht und zerstört, so hat der Färber für eine passende Isolirung und Ventilation der Schwefelwasserstoffkammer Sorge zu tragen. Das von den Seidenfasern reichlich aufgenommene, basisch essigsaure Bleioxyd wird bei dieser Behandlung mit Schwefelwasserstoff, während die Essigsäure des zersetzten Salzes mit dem Wasser beim Trocknen verflüchtigt, in der Faser als glänzend schwarzes, schweres, unlösliches Schwefelblei fixirt.

Es ist aber eine bekannte Thatsache, daß das Ozon der Luft, der allotrope affine Zustand des Sauerstoffs, das schwarze Schwefelblei allmälig, aber sicher zu weißem Bleivitriol oxydirt, weshalb solche Seide an der Luft allmälig grau wird und die Echtheit der echten Gallusfarbe nie erreicht. Behandelt man die entschälte, gebleichte und gut gereinigte Seide zuerst in obigem Bleibade und nimmt man sie nach dem Ausringen durch ein Bad, welches aus 5 Pfd. Borax und 1 Pfd. weißer Seife in heißem Wasser gelöst besteht, so hat man die Seide geschwert, ohne ihr Färbevermögen für dunkle Farben behindert zu haben. Wird sie jetzt in ein Blauholzbad eingetragen und darin, während man eine Lösung von einfach chromsaurem Kali zusetzt, bis zum beginnenden Kochen durch eine Stunde behandelt, hierauf in alaunhaltigem Wasser gespült und schließlich in einem Oelbade griffig gemacht, so hat man die Vortheile einer echten luftfesten schwarzen Farbe und der Gewichtsvermehrung der Seide vereinigt.

Gewöhnliches Schwarz. Die Seide wird in einem Bade von ½ Pfd. Eisenvitriol gebeizt, in kaltem Wasser gespült, in eine Abkochung von 4 Pfd. Blauholz gebracht, die man mit 2 Lth. Salmiakgeist (1 Pfd. faulem Harn) versetzt, gelüftet, in die mit 4 Lth. Eisenvitriol versetzte Flotte zurückgebracht, nach viertelstündigem Verweilen darin gespült und getrocknet. Die geringe Tiefe dieser ziemlich echten Farbe läßt sich durch Zusatz von 5 Lth. salpetersaurer Eisenbeize zu obigem Beizbade bedeutend vermehren. Ein bläulicher Ton wird dadurch erzielt, daß man der Blauholzflotte statt des Salmiakgeistes, Harns und Eisenvitriols ½ Pfd. Seife zusetzt.

Tiefes dunkles Schwarz. Die Seide wird eine Stunde lang in einer Beize von 1 Pfd. Eisenvitriol und 4 Lth. salpetersaurer Eisenbeize mordirt, gespült, ebenfalls eine Stunde lang in einer Brühe von 5 Pfd. Blauholz und 1 Pfd. Gelbholz behandelt, gelüftet, nach Zusatz von 4 Lth. Eisenvitriol noch 10 Minuten in derselben Flotte nüancirt, gespült und getrocknet.

Pariserschwarz. Die Seide verweilt eine Stunde lang in einem lauen Bade von 1 Lth. Eisenvitriol und ¼ Pfd. Alaun, wird gespült und ebenso lange durch eine Abkochung von 4 Pfd. Blauholz und ¼ Pfd. Seife hindurchgenommen, hierauf gewaschen und getrocknet (Blauschwarz). Die Seide wird entweder tief küpenblau oder gewöhnlich dunkel königsblau (berlinerblau) grundirt. Die blaue Seide wird in einem Bade von salpetersaurem Eisenoxyd mordirt, kalt gespült, in einer Abkochung von 2 Pfd. Blauholz ausgefärbt, gelüftet, noch eine Viertelstunde lang in der mit etwas Eisenvitriol versetzten Flotte gewaschen und getrocknet.

Dunkelschwarz, besonders für Seidenhüte gebraucht. Die Stoffe werden eine Viertelstunde lang in einer Brühe von 2 Pfd. Gelbholz und 1 Pfd. Quercitron hindurchgenommen, gelüftet, ebenso lange in der inzwischen mit 12 Lth. Grünspan und 12 Lth. Eisenvitriol in Auflösung vermischten Flotte gut bewegt, hierauf 12 Stunden lang in dieser Flotte ruhig liegen gelassen, gelüftet, gespült, eine Stunde lang in einer Abkochung von 5 Pfd. Blauholz und 1 Pfd. Seife ausgefärbt, gut ausgewaschen und getrocknet.

Kohlenschwarz. Die Seide wird eine halbe Stunde lang in kalter salpetersaurer Eisenbeize von 40° B. Dichte mordirt, gespült, 20 Minuten lang in einer Abkochung von 1½ Pfd. Quercitronrinde behandelt, in einer Brühe von 3 Pfd. Campecheholz eine halbe Stunde hindurch ausgefärbt, in einer Abkochung von 1½ Pfd. Wau und ½ Pfd. Seife 20 Minuten lang bei 60° C. geschönt, ausgerungen und getrocknet.

Mailänder Glanzschwarz. Die Seide wird eine Viertelstunde lang in einem heißen Knoppernbad, welches durch einstündiges Aussieden von 6 Pfd. Knoppern erhalten wurde, fleißig herumgenommen, hierauf in eben diesem Bade 12 Stunden ruhig gelassen, ausgerungen, rein gespült und in dem sogenannten Schwarzansatze durch eine Viertelstunde bewegt (bei 50° C.), eine Viertelstunde gelüftet und diese Procedur 4 bis 5 Male wiederholt. Schließlich wird die gut gespülte Seide 15 Minuten lang in einem heißen Seifenbade, einer Auflösung von 2 Lth. Seife in Wasser, geschönt, ausgerungen und getrocknet. Der Schwarzansatz, der zu dieser Farbe dient, besteht aus einer Auflösung von 1 Pfd. Eisenvitriol, 1 Pfd. ordinairem Gummi oder Dextrin in ½ Eimer schlechtem Wein oder Weinessig (der wohl auch durch sehr verdünnten Holzessig ersetzt werden kann), welcher Auflösung man 15 Pfd. Bibret zusetzt.

Das Bibret wird bereitet, indem man 8 Pfd. Kreuzbeeren, 4 Pfd. Wurmsamen, 4 Pfd. Flohsamen, 4 Pfd. Windäpfel, 4 Pfd. ordinairen weißen Zucker und 24 Stück Granatäpfel mit einem Eimer Wasser zwei Stunden lang auskocht und die erkaltete geklärte Flüssigkeit abgießt; dieses höchst empirische Recept ließe sich auf 12 Pfd. Kreuzbeeren, 8 Pfd. Galläpfel und 24 Stück Granatäpfel vereinfachen, ohne den vorzüglichen praktischen Erfolg zu schmälern. Ebenso kann statt des Wein- und Dextrinzusatzes beim Schwarzansatze des Bibrets gewiß mit gleichem Erfolge ordinaires oder verdorbenes Bier genommen werden, da Gummi und Zucker sich nicht an der Farbe, sondern nur an der Appretur des Stoffes betheiligen können und überhaupt ihre Wirkung wegen des Spülens der ausgefärbten Stoffe eine höchst problematische oder gänzlich illusorische ist.

Anilinschwarz. Bringt man salpetersaures Nitroanilin in wäßriger Lösung mit Chromsäure oder einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppelt chromsaurem Kali in der Wärme zusammen, so beginnt die Abscheidung eines tief violettbraunen Farbstoffs, der in gehäuftem Zustande den Eindruck von Schwarz hervorruft. Die Abscheidung erfolgt in so molecularer Feinheit, daß die Lösung längere Zeit schwarz durch das

Filter geht und für eine Lösung imponirt; dies ist der rechte Zeitpunkt, um mit dieser Flotte substantiv Anilinschwarz auf Seide zu färben.

Was die Mechanik des Seidenfärbeprocesses anbetrifft, die bekanntlich eine stete gleichförmige Bewegung und möglichste Flächenausbreitung der zu färbenden Stoffe in den Scheuerbädern, Beizen, Flotten und Avivagen zu leisten hat, so wird ihren Anforderungen am zweckmäßigsten durch den Apparat Jandin's und Duvoil's entsprochen, dessen Construction und Leistung die Erfinder selbst folgendermaßen beschreiben.

Bei vorliegendem Systeme werden die Zeuge während des Degummirens und Färbens der Länge und Breite nach in einem passenden Grade von schwacher Spannung erhalten, wodurch das sonst häufig vorkommende Brechen der Seide vermieden und Fabrikate von festerer Beschaffenheit und lebhafteren Farben erzielt werden, die das Ansehen haben, als wenn die Seide vor dem Weben und nicht erst im Stücke gefärbt worden wäre. Das Zeug erhält seine Spannung der Länge und der Breite nach dadurch, daß es von einer Walze nach einer anderen über eine zwischen innenliegende Ausbreittrommel gezogen wird; es wird degummirt, indem es bis zum Kochen erhitztes Seifenwasser ungefähr drei Viertelstunden lang passirt. Das Zeug wird hierauf in einem anderen Kasten gespült und kommt sodann zum Färben. Bei allen diesen Processen wird auf die Spannung des Zeuges nach beiden Richtungen hin besondere Rücksicht genommen.

Fig. 587 stellt den Apparat zum Degummiren der Seidengewebe in der Seitenansicht, Fig. 588 in der vorderen Ansicht dar. A ist ein durch Dampf geheizter

Fig. 587.

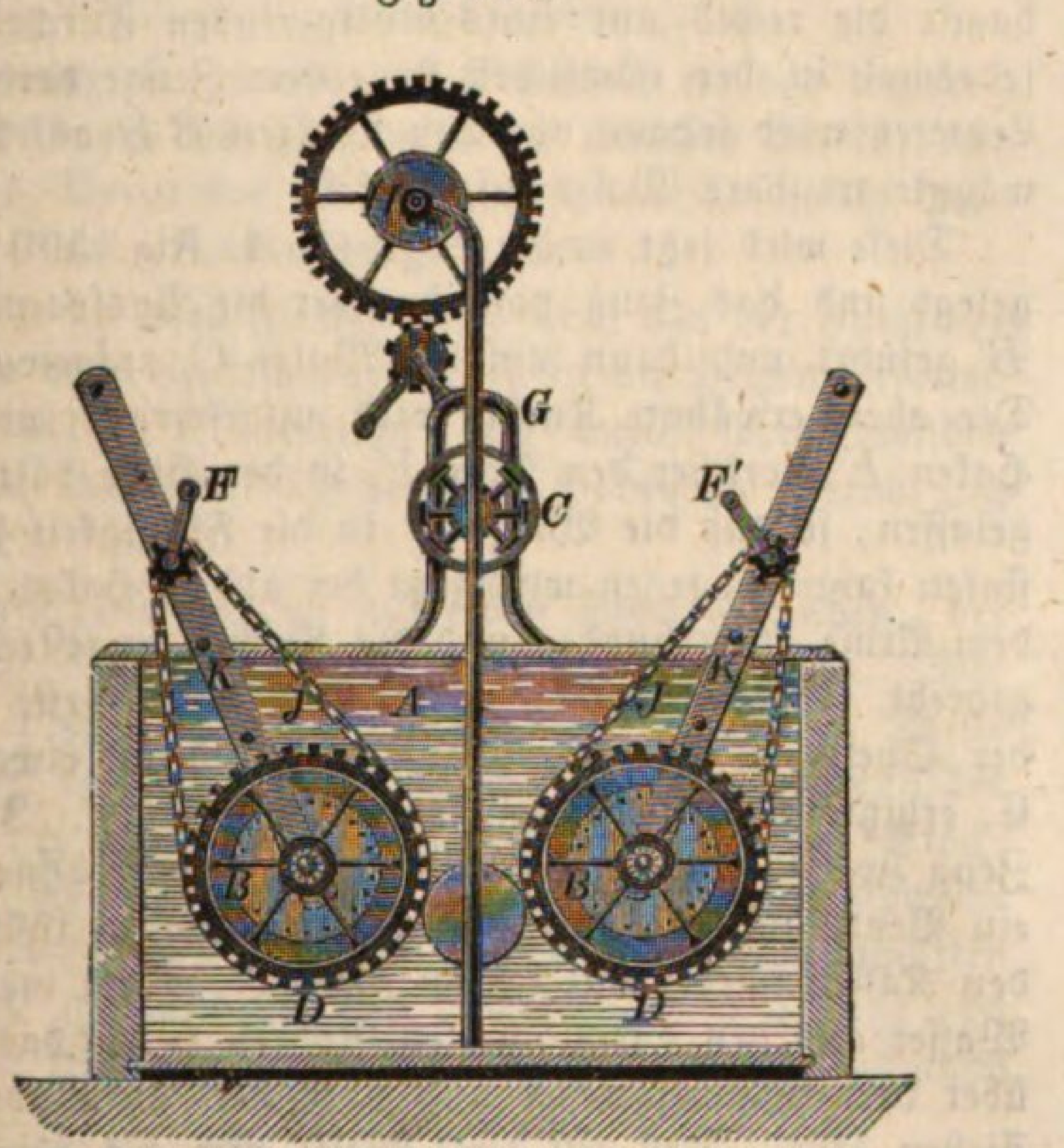
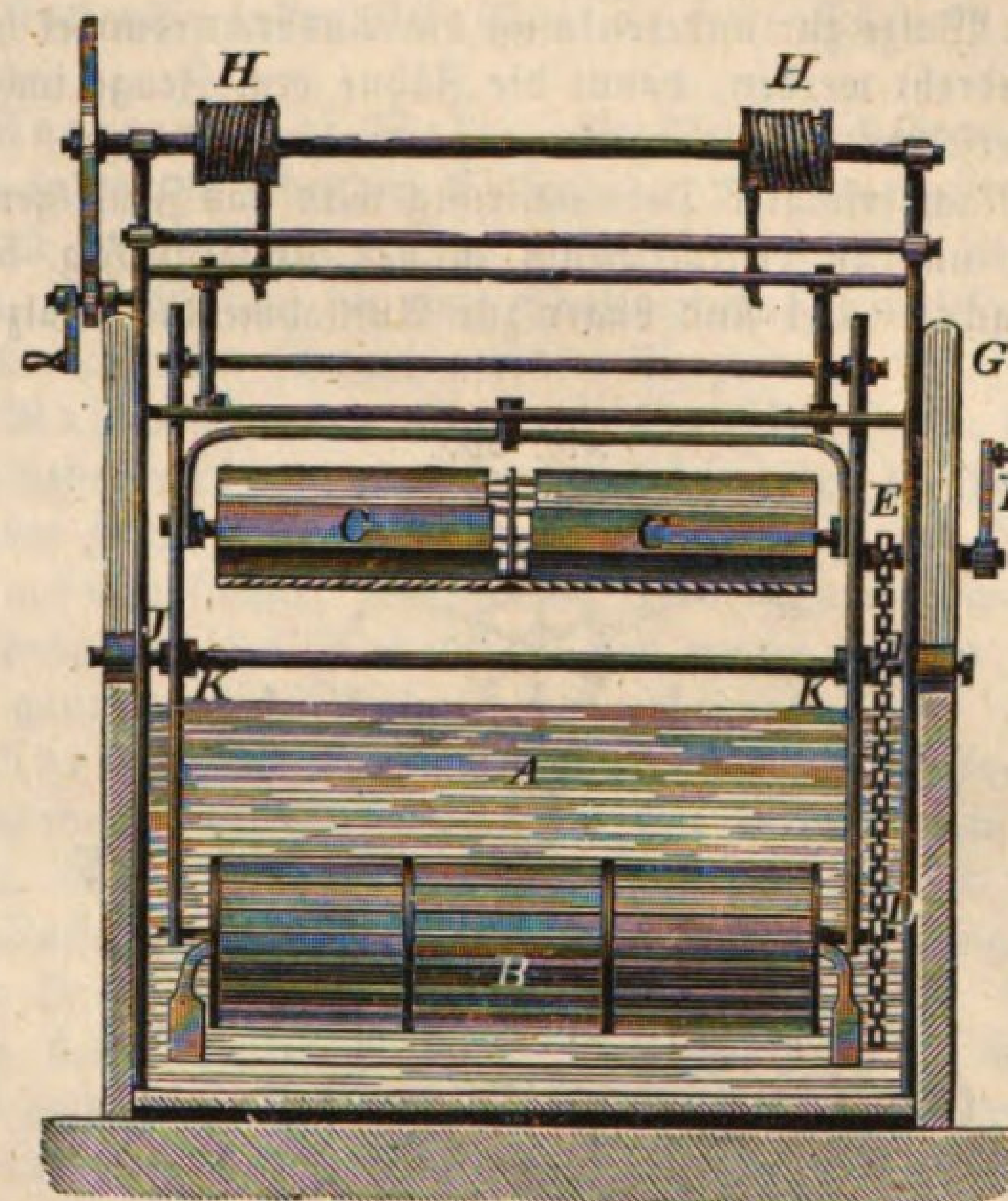


Fig. 588.



Kasten; BB sind Walzen, auf welchen sich die Seide auf- und abwickelt; C eine Spanntrommel, über welche das Zeug seinen Weg von der einen nach der anderen der Walzen B nimmt. Die Trommel C läßt sich mittelst Rollen und Stricken HH in den Führungen GG auf- und niederrücken. E ist ein mittelst der Kurbel F in Umdrehung zu setzendes Getriebe, D ein Zahnrad. Die Walzen BB werden mittelst einer um diese beiden Räder gelegten endlosen Kette J in Rotation gesetzt. KK sind Hebel, um die Walze aus dem Kasten zu heben.

Fig. 589 stellt die Trommel, welche dazu dient, das Zeug der Breite nach auszuspannen, im Durchschnitte dar. b ist die Achse der Trommel. aa sind Segmente

Fig. 589.

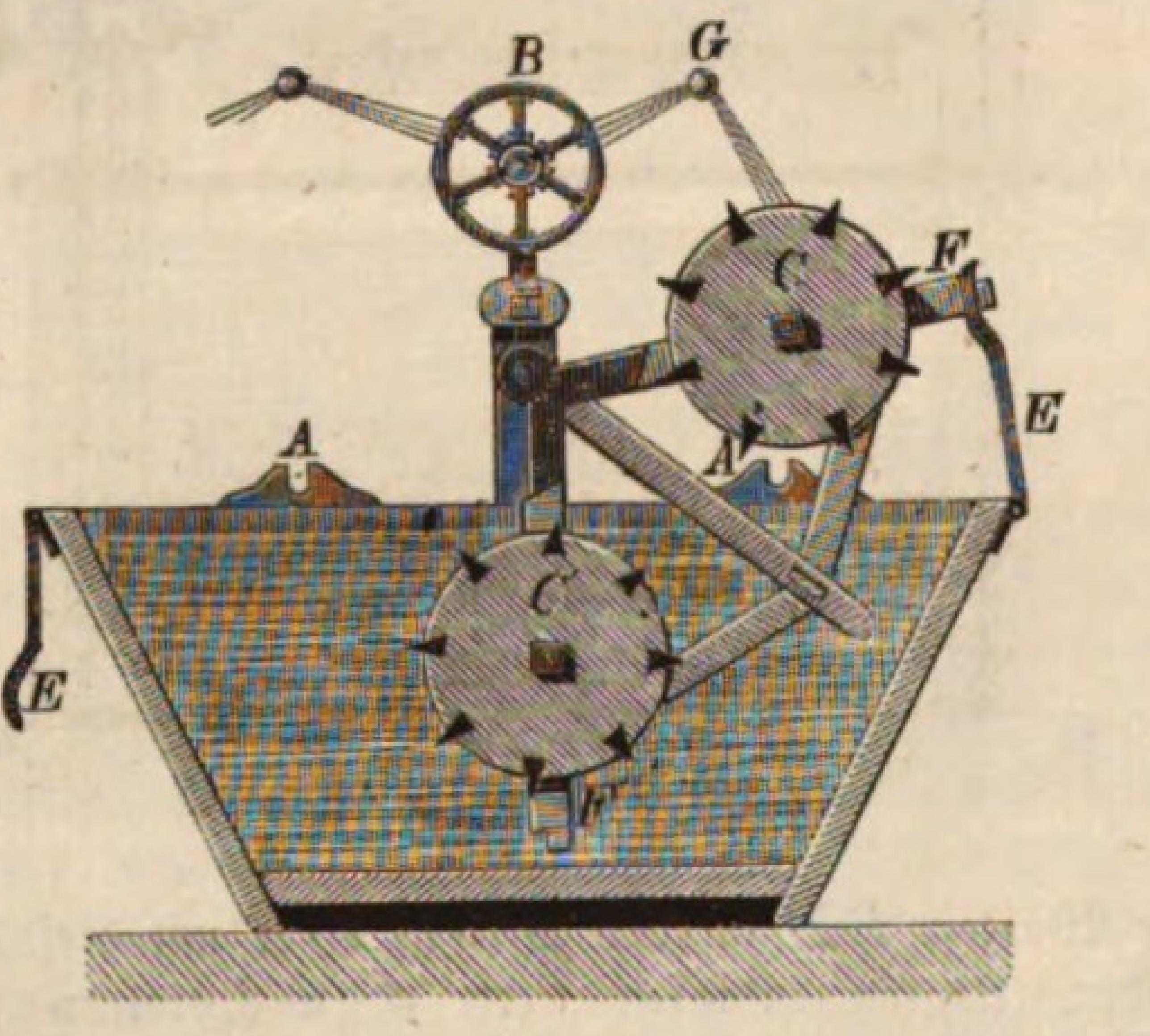


aus Messing, deren äußere Flächen sägeförmig eingeschnitten sind. Die Einschnitte sämmtlicher Segmente, welche die eine Hälfte der Trommel bilden, sind nach der rechten, die der anderen Hälfte nach der linken Seite geneigt. cc sind Scheiben, welche auf die Welle b aufgekeilt sind; dd Hebel, welche an dem einen Ende mit den Segmenten aa verbunden sind, während ihre anderen Enden in geneigt gegen die Welle liegenden Spur-

rädern laufen und dadurch den Schienen oder Segmentstreifen aa eine hin- und hergehende Bewegung ertheilen. Jede dieser Schienen ist mit einem Hebel versehen. ee sind die geneigt auf die Welle aufgekeilten Spurräder mit Furchen von halbkreisförmigem Querschnitt; da die Spurräder zu beiden Seiten der Spanntrommel nach entgegengesetzten Richtungen geneigt sind, so erfolgt auch die Hin- und Herbewegung der Streifen immer nach entgegengesetzten Richtungen. f ist eine gebogene Stange, welche an jedem Ende eine Hülse trägt, worin die Trommel gelagert ist; g ist ein Zapfen, woran die Stange f hängt und um den sie sich frei drehen kann. Die inneren Enden der gezahnten Streifen sind mit Bolzen jj versehen, welche in einer an der Achse b befestigten Scheibe h ihre Führung haben. Nachdem das Zeug vier bis fünf Mal über die Spanntrommel von einer Walze nach der anderen gezogen wurde, ist es fertig degummirt. Beim Aufwinden von einer Walze zur anderen muß die Ausbreittrommel herumgedreht werden, damit die Zähne dem Zeuge immer in derselben Lage dargeboten werden.

Nach erfolgter Degummirung wird das Zeug gewaschen und zu diesem Behuf in den Apparat Fig. 590 gebracht. AA sind Lager zur Aufnahme der Walzen;

Fig. 590.



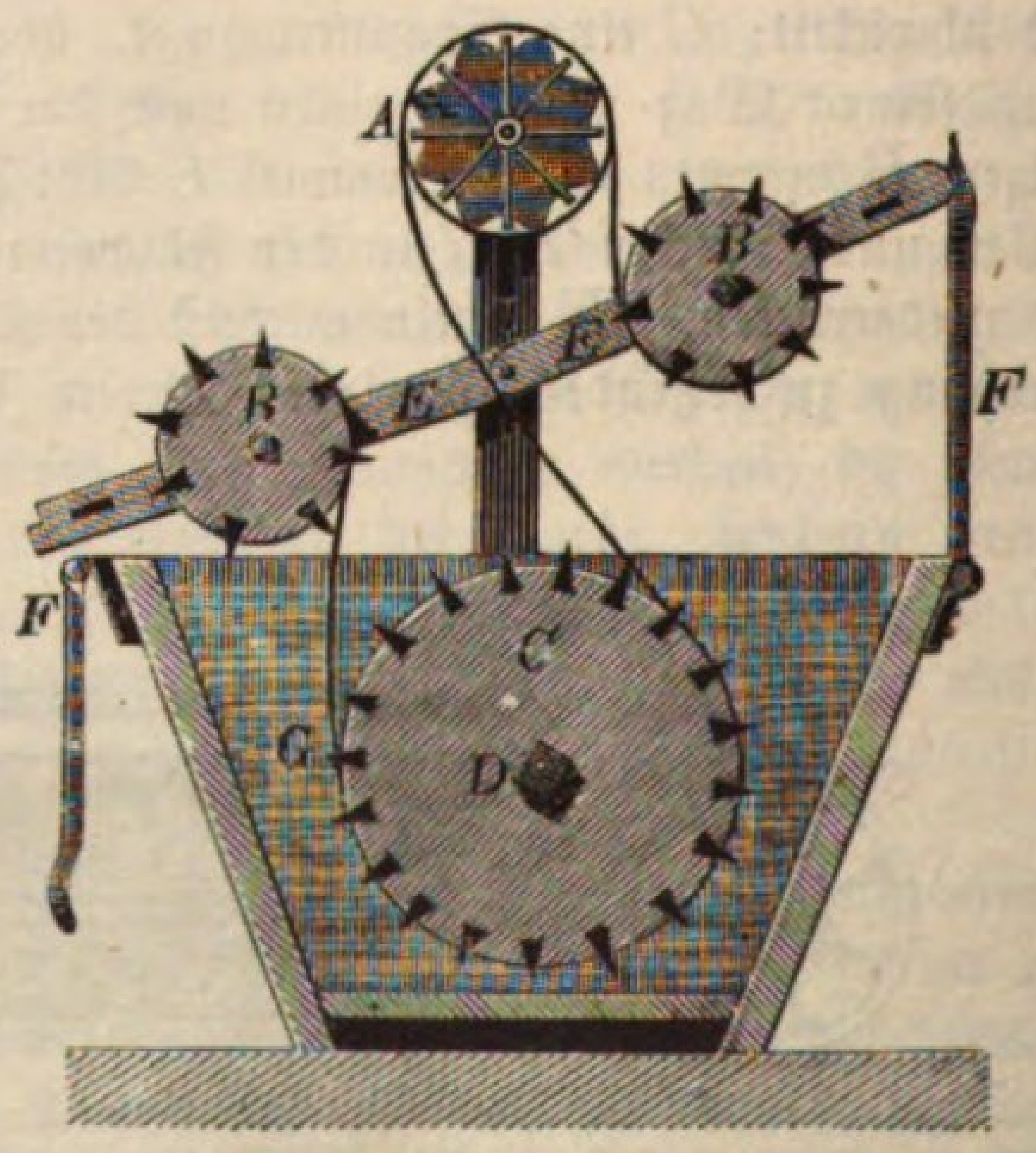
B ist eine Ausspannwalze ähnlich der in Fig. 586 dargestellten; CC' sind Walzen, von denen das Zeug auf- und abgewickelt wird; diese Walzen werden mittelst einer Kurbel aus freier Hand in Bewegung gesetzt. FF' sind die Arme eines Gestells, in welchem die Walzen CC' gelagert sind. EE Hakenstangen, um jene Arme in der erforderlichen Lage zu erhalten; G eine siebartig durchlöcherte Röhre zum Besprengen des Zeuges.

Nach dem Waschen kommt das Zeug in den Färbetrog. Fig. 591 stellt den zum Färben dienenden Apparat im Durchschnitt dar. A ist eine hölzerne Ausspanntrommel. BB sind die Walzen zum Auf- und Abwickeln des Zeuges, nachdem es durch das Bad und über die Ausspanntrommel gegangen ist; C ist ein in Lagern DD sich drehender Cylinder, über welchen das Zeug in der Flotte passirt. EE sind bewegliche Arme oder Hebel, in welchen die Walzen BB gelagert sind und mittelst deren die letzteren der Ausspannwalze A genähert oder von derselben entfernt werden können. FF sind Hakenstangen, um die Arme EE in den erforderlichen Lagen zurückzuhalten. G ist der hölzerne Kasten, welcher das Färbebad enthält; H eine Leitwalze.

Die ganze Procedur ist nun folgende. Sechs bis acht Zeugstücke von nicht mehr als 300 Yards Länge werden auf eine tragbare Walze gerollt, welche dann in den Apparat Fig. 587 eingesetzt wird. Nachdem das Zeug um die am Boden des Troges befindlichen Walzen BB geführt worden ist, wird Seifenwasser in den Trog gegossen, bis die Walzen BB ganz davon bedeckt sind. Man erhitzt sodann die Flüssigkeit durch eingeleiteten Dampf bis zum Kochen und zieht das Zeug 5 Minuten lang über die Trommel C hinweg von einer Walze nach der anderen, während man die Ausspanntrommel bei jedem Wechsel der Bewegung umwendet, damit die rechts und links divergirenden Furchen sich jedesmal in der nämlichen Lage dem Zeuge darbieten. Letzteres wird sodann von den Walzen BB auf die erwähnte tragbare Walze aufgewickelt.

Diese wird jetzt in die Lager AA, Fig. 590, eingelegt und das Zeug von ihr über die Ausspannwalze B geführt und dann auf die Walze C' aufgewunden. Die oben erwähnte Kurbel wird aufgeschraubt und der Haken E', welcher den Arm F' in der Höhe hält, losgelassen, so daß die Walze C' in die Flüssigkeit herabsinken kann; dagegen wird jetzt der andere Haken E mit dem Arme F verbunden und die Kurbel umgesteckt und gedreht. Das Wasser, in welchem dieser erste Theil der Operation vor sich geht, wird bis auf etwa 50° C. erhitzt und enthält ungefähr 1 Pfd. Soda. Ist das Zeug zweimal durch dieses Bad gegangen, so öffnet man ein Ventil und läßt das Wasser ab; hierauf füllt man den Kasten wieder mit kaltem Wasser, indem man das Wasser aus den durchlöcherten Röhren G auf das Zeug über der Spanntrommel und über der Aufwindewalze fließen läßt. Das auf diese Weise vier bis fünf Mal

Fig. 591.



gespülte Zeug ist frei von Seife und zum Färben bereit. Es wird wieder auf die tragbare Walze gewickelt und in die Beiz- und Farbebäder (Fig. 591) gebracht,

worin es stets ausgespannt erhalten wird. Der einzige Unterschied des Färbeapparats von dem Spülapparate besteht darin, daß bei jenem die Walze *C* immer in der Flüssigkeit eingetaucht bleibt und die Walzen *BB* sich immer außerhalb derselben befinden.

Schafwollfärberei. Die Wolle muß, ehe sie den Beize- und Färbeflotten oder Küpen dargeboten wird, vollkommen entschweißt, entfettet und überhaupt vollständig gereinigt werden. Ein Bleichen jedoch mit schwefliger Säure ist nur in den seltensten Fällen erforderlich, da die Wolle durch die gut ausgeführte Operation des Entschweißens so hell wird, daß selbst die lichteren, zarteren Farbentöne den Grund vollkommen decken. Die Wolle wird entweder als lose Flockenwolle oder als Garn oder als gewebtes Zeug in Stücken gefärbt. Die Mehrzahl der Farben färbt man in roher Wolle, namentlich wenn sie zu schweren Stoffen, zu Tuch, Flanell u. s. w. benutzt werden sollen.

Schwarz, Carmoisin und Scharlach werden dagegen vorwaltend in das Tuch gefärbt, leichtere Stoffe, wie Merinos, Peruviens, Napolitaines und Caschmirs werden stets als gewebte Zeuge gefärbt.

Wolle in losen Flocken wird nach Art der Flockseide in Netze oder Beutel gegeben, so in die Beizen, Flotten und Avivagen eingetaucht und durch fortwährendes Bewegen mit allen Theilen des Bades in Berührung gebracht.

Garnsträne werden auf einen Stock gebunden, der quer auf dem Rande des Färbekessels aufliegt. Der Färber faßt die Sträne am oberen gelüfteten Theile und läßt denselben in die Brühe gleiten, während der früher untergetauchte Theil nunmehr auf dem Stocke lüftet. Es kommt Alles darauf an, daß dieses abwechselnde Eintauchen und Lüften der beiden Strähnhälften möglichst gleichmäßig und ununterbrochen erfolge, da sonst die Färbung ungleichmäßig und fleckig ausfallen würde.

Die Gewebe werden über Leitrollen und eine Kurbel gezogen, an den beiden Enden zu einem Tuch ohne Ende zusammengenäht und so durch Drehen der Kurbeln in den Bädern fortwährend herumbewegt, nach genügender Behandlung werden die vernähten Enden losgetrennt, das eine Ende zum Aufwickeln um die Haspel gelegt und so das Zeug aus dem Bade herausgehaspelt. Die Tuche müssen nach jedem Bade von der Haspel herab auf ein Rahmenwerk fest ausgespannt und im Freien bis zum völligen Erkalten gelüftet werden, theils um das sonst eintretende Verfilzen der Wolle zu verhüten, theils auch um die angenommenen Beizen und Farben besser zu fixiren.

In der Regel müssen die wollenen Stoffe bei Siedhitze gefärbt werden, da nur so reine und satte Töne erhalten werden. Das Bad soll in der Regel nie aus dem Sieden kommen, doch soll andererseits dieses Sieden nur ein gelindes ruhiges sein, da ein stürmischer, heftiger Wallsud die Wolle zu sehr verfilzt.

Die Mengenverhältnisse in nachstehenden Farbenrecepten sind so gewählt, daß sie zum Ausfärben von 10 Pfd. Schafwolle hinreichen.

Roth. Die Wolle wird 30 Minuten lang in siedend heißem Bade von 2 Lth. doppelt chromsaurem Kali und 2 Lth. Alaun mordirt, gelüftet, kalt gespült, eine Stunde lang in einem Bade von 3 Pfd. Rothholz (Fernambuk- oder Limaholz) ausgefärbt, gelüftet, 20 Minuten lang in derselben mit 2 Lth. Alaun avivirten Flotte geschönt, gespült und getrocknet.

Scharlach. Die Wolle wird durch eine volle Stunde in einer Flotte behandelt, die aus 4 Lth. Cochenille, 1/2 Pfd. Sumach, 1/2 Pfd. Gelbholz, 1 Pfd. Weinstein mit der erforderlichen Menge Wasser bereitet wurde; hierauf wird gespült und getrocknet.

Scharlach und Ponceau, auch Ecarlat des Gobelins genannt. Die Wolle kocht eine Stunde lang in einer Flotte, welche aus 3/4 Pfd. Cochenille, 1/2 Pfd. Zinnsalz, 3/4 Pfd. käuflicher Zuckersäure (oder auch 1/2 Pfd. Kleesäure und 1/4 Pfd. Weinsteinsäure) und der erforderlichen Wassermenge besteht; durch Vermehrung der Cochenille lassen sich sehr tiefe satte Nüancen erzielen.

Carajuru auf Wolle. Brasilianisches Carajuru wird in einem siedenden Seifenbade, das etwas Borax enthält, bis zur Sättigung aufgelöst, in dieser Flotte färbt sich Wolle, die mit Pinksalz und Zinnsalz zu gleichen Theilen schwach mordirt ist, zinnoberroth.

Murexidroth. Eine mit Quecksilbersalzen versetzte siedende Lösung von Murexid (Harnroth) in Wasser ist eine substantive Flotte für Rosahochroth und Purpur auf Schafwolle. Die Farben werden durch schwache Seifenbäder bläulich nüancirt, sind wenig haltbar und jetzt ganz von den Anilinfarben verdrängt.

Adrianopelroth. Die Wolle wird in essigsaurer Thonerdebeize von 6° B. Dichte satt in der Kälte gebeizt, nach 12-stündiger Maceration ausgerungen und in Wasser ausgesotten, hierauf eine Stunde lang in einer Brühe von 1 Pfd. Cochenille und 1/2 Pfd. Sumach siedend ausgefärbt und in einem kalten Seifenbade gespült. Eine verdünnte Kleesalzlösung nüancirt die Farbe in Scharlach, ein sehr schwaches Laugenbad hingegen in Ponceau.

Carmoisin. Die Wolle wird eine Stunde lang durch ein Bad von 1 Pfd. Cochenilleansatz, 1 Pfd. Weinstein, 1 Pfd. Zinnchlorürlösung und 12 Lth. frischer Cochenille bei Siedhitze durchgenommen, gespült und getrocknet. Die Wolle kocht eine halbe Stunde lang in einer Flotte, welche in der erforderlichen Wassermenge 12 bis 14 Lth. ammoniakalische Cochenille, 6 bis 7 Lth. Weinsteinsäure und 6 bis 7 Lth. Mordant gelöst enthält, worauf sie gespült und getrocknet wird. Den zu dieser Art Carmoisin erforderlichen Mordant bereitet man sich, indem man 1 Pfd. reine Zinnfeile allmälig in einem Königswasser auflöst, das durch Vermischen von 3 Pfd. Salzsäure von 22° B. mit 1 Pfd. Scheidewasser von 36° B. bereitet wird.

Weinroth. Die Wolle wird eine Stunde lang in einer Flotte von 10 bis 12 Lth. Cambaholz gesotten, gelüftet und in derselben Flotte nach Zusatz von 1/2 Pfd. Blauholz und 1/4 Pfd. Eisenvitriol in 4 Lth. Alaun ausgefärbt, gewaschen und getrocknet.

Lackroth. Das Wollenzeug wird in einer Flotte von 2 Pfd. Lac-Dye, 1/2 Pfd. Sumach und 1 Pfd.

Weinstein durch eine volle Stunde angesotten, gelüftet, in derselben Flotte nach Zusatz von $1/2$ Pfd. Scharlachcomposition durch eine halbe Stunde ausgefärbt, gewaschen und getrocknet.

Rosa. Die Stoffe werden durch eine halbe Stunde in einer Flotte gesotten, die in der nöthigen Wassermenge 4 Lth. ammoniakalische Cochenille, 6 Lth. Weinsäure, 12 Lth. Zinnchlorürlösung und 1 Lth. Salpetersäure gelöst enthält, hierauf gespült und getrocknet.

Fleischroth. Die Wolle passirt eine Stunde lang eine Flotte von 1 Pfd. Cochenilleansatz, 1 Pfd. Weinstein, $1/2$ Pfd. Scharlachcomposition, $1/2$ Pfd. Alaun und der nöthigen Wassermenge bei Siedhitze, wird gespült und getrocknet.

Anilinroth. Jede mit Essigsäure angesäuerte Auflösung des Fuchsins in Weingeist, Holzgeist, Fuselöl und Glycerin, so weit als verträglich mit Wasser verdünnt, ist eine substantive Flotte für Anilinroth auf Wolle; auch eine bloß wäßrige Lösung von Fuchsin als Flotte liefert reine Töne; auch die hinreichend mit Wasser verdünnten Lösungen des Fuchsins in Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kleesäure und Weinsäure liefern substantive Flotten. Die sattesten und festesten Farben liefert auch hier wieder der bei der Baumwollenfärberei näher angegebene Fuchsinthonerdelack in Essigsäure; Fuchsinflotten, welche stärkere freie Säuren enthalten, gestatten die Anwendung der Siedhitze nicht, durch welche die Farbe am Feuer leidet; sie färben übrigens auch in kaltem Zustande kräftig.

Chicaroth. Der rothe Farbstoff von den Blättern der Bignonia chica, eines Baumes aus der Familie der Scrophularineen, angeblich nach den Chicasaca-indianern benannt, jedenfalls von den Volksstämmen am Orinoco als Hautschminke benutzt, scheidet sich auf dem heißen Absud der Blätter beim Erkalten ab, kommt in Kuchen geformt in den Handel und ist ein geruch- und geschmackloser, unschmelzbarer, in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether, ätherischen und fetten Oelen leicht löslicher, zinnoberrother Körper, der sich in verdünnten Alkalien ohne Veränderung auflöst, aus dieser Lösung durch Säuren unverändert gefällt, durch concentrirte Alkalien besonders beim Erwärmen aber zerstört wird. Die beste Chicaflotte ist ein siedendes Seifenbad, das während des Ausfärbens der Wolle mit Borax versetzt wird.

Orange. Die Wolle passirt 30 bis 40 Minuten lang ein ruhig kochendes Bad von 2 Pfd. Sumach, 1 Pfd. Gelbholz, $1/2$ Pfd. Scharlachcomposition, $1/2$ Pfd. Weinstein und $1/4$ Pfd. Cochenille, wird hierauf gespült und getrocknet.

Indisch Gelb. $1/4$ Pfd. Purree und 2 Lth. Salpetersäure in der nöthigen Menge Wasser gelöst, geben eine Flotte, welche die Wolle schön aprikosengelb färbt; ersetzt man die 2 Lth. Salpetersäure durch $1/2$ Pfd. Borax und $1/4$ Pfd. Salmiak, so erhält man eine Flotte für Dunkel-Schwefel- bis Bernsteingelb.

Mandarinengelb. Behandelt man die Wolle durch eine halbe Stunde in einer heißen Flotte von $1/2$ Pfd. Salpeter und $1/4$ Pfd. Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe intensiv citrongelb, nüancirt sich in schwach alkalischen Seifenbädern oraniengelb, ist aber nach dem Spülen und Trocknen ziemlich spröde geworden.

Pikringelb. Eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte, gesättigte, siedende, wäßrige Lösung der Pikrinsäure ist eine substantive Flotte für Gelb auf Wolle, die sich darin feurig citrongelb färbt und in alkalischen Seifenbädern orange nüancirt.

Wongshygelb. Eine siedende wäßrige Brühe von Wongshy (den einschaligen Samenkapseln einer zur Familie der Gentianeen gehörigen Pflanze) ist eine substantive Flotte für Schafwolle, die sich darin schön oraniengelb färbt.

Anilinorange. Die im Handel vorkommende Lösung des Anilinorange ist eine substantive Flotte für Schafwolle; die Farbe selbst ist ein Zersetzungsproduct des Di- und Trinitroanilins.

Quercitrongelb (Goldgelb). Die Stoffe werden drei Viertelstunden lang in einer siedenden Flotte von 2 Pfd. Quercitronrinde und 12 bis 13 Lth. Mordant herumgenommen, dann mit der Flotte erkalten gelassen, herausgenommen, gespült und getrocknet. Der hierzu nöthige Mordant wird bereitet, indem man in englischer Schwefelsäure nach und nach in kleinen Antheilen unter Abkühlung bis zu ihrem halben Gewichte Zinnsalz auflöst.

Waugelb. Die Stoffe werden in einem Bade von 2 Pfd. Alaun und 3 Pfd. Weinstein eine Stunde lang angesotten und hierauf eben so lange nach erfolgtem Spülen in einer siedenden Flotte von 5 Pfd. Wau ausgefärbt, gespült und getrocknet.

Gemischtes Gelb. Die Stoffe passiren eine halbe Stunde eine Beize von $1/2$ Pfd. Alaun und $1/2$ Pfd. Weinstein, hierauf werden sie gelüftet in dasselbe Bad zurückgebracht, darin mit 2 Pfd. Quercitron, 1 Pfd. Scharlachcomposition, $1/2$ Pfd. Sumach und $1/2$ Pfd. Gelbholz durch drei Viertelstunden gekocht, gespült und getrocknet.

Flavingelb. Das im neueren Droguenhandel vorkommende Flavin, ein Gemisch von Moringerbsäure und Morin wird in siedendem Wasser gelöst; diese concentrirte siedende Lösung färbt mit Thonerde gebeizte Wolle gelb. Als Beize kann dieselbe verwendet werden wie beim Wau.

Moringelb. Die Wolle wird durch 30 Minuten in einer Beize aus 12 Lth. doppelt chromsaurem Kali und 8 Lth. Alaun angesotten, hierauf bis zum völligen Erkalten gelüftet und direct ohne Spülung durch 30 Minuten in einer Flotte von 10 Pfd. Gelbholz ausgefärbt, gespült und getrocknet.

Grün; Moosgrün. Gleiche Theile rothes Blutlaugensalz und Pikrinsäure (je $1/2$ bis 1 Pfd. per 10 Pfd. Wolle) werden in der nöthigen Menge siedenden Wassers gelöst, die Stoffe unter öfterer Lüftung eine Stunde darin gesotten, ausgerungen, in einer Flotte von Sächsischblau geschönt, gespült und getrocknet.

Grün. Die Stoffe passiren eine Viertelstunde lang ein Bad von 5 Pfd. Gelbholz, 10 Lth. Alaun und 4 Lth. Weinstein, werden gelüftet in die frühere mit $1/2$ Pfd. Indigcomposition versetzte Flotte zurückgebracht, in welcher sie noch 30 Minuten gekocht, hierauf gespült und getrocknet werden.

Apfelgrün. Die Wolle kocht eine Stunde lang in einer Lösung von 2 Lth. doppelt chromsaurem Kali und 2 Lth. Alaun, wird kalt gespült, hierauf 30 Minuten lang in einer Brühe von 2 Pfd. Gelbholz und $1/2$ Pfd. Blauholz gesotten, gewaschen und getrocknet.

Echtes Grün. Die Wolle erhält in warmer Küpe einen passend indigoblauen Grund, passirt nach dem Vergrünen ein sehr schwaches Laugenbad und nach demselben ein Bad aus stark verdünnter Salzsäure; hierauf wird sie nach der später angegebenen Methode von Bleu de France kaliblau überfärbt, gespült, in einer siedenden Beize von 2 Pfd Alaun und 2 Pfd. Weinstein durch 40 Minuten mordirt, in einer Flotte von 2 Pfd. Wau, 2 Pfd. Gelbholz und 1 Pfd. Alaun durch eine Stunde siedend ausgefärbt, gut gespült und getrocknet. Dieses Grün ist so echt, daß es weder durch verdünnte Laugen, noch durch verdünnte Säuren, selbst nicht durch verdünnte Salpetersäure und Chlor merklich angegriffen wird und überhaupt vollkommen luft- und lichtstät ist. Durch Veränderung der Concentration und Einwirkungsdauer der Küpe, Mordants und der Flotte läßt sich eine ganze Musterkarte echt grüner Nüancen erzielen. Läßt man aus dem angegebenen Recepte die Ueberfärbung mit Kaliblau weg, so erhält man zwar noch immer ein ziemlich echtes Grün, das schwache Lauge und Seifenbäder gut verträgt, aber durch Salpetersäure, Chlor und die Brackdünste der Seeluft stark leidet und vergilbt. Läßt man hingegen aus dem Recepte die küpenblaue Indigogrundirung weg, so erhält man zwar ein prachtvolles Grün, welches Salpetersäure, Chlor und Seeluft gut verträgt, aber leider unter dem Lichteinflusse leidet und durch verdünnte Laugen rasch rostig vergilbt.

Chromgrün. Die Stoffe werden in warmer Küpe blau grundirt, nach dem Vergrünen und Fixiren der Farbe am besten durch ein Bad einer starkverdünnten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd durchgenommen und sehr gut gespült, hierauf eine halbe Stunde hindurch in einem Bade von $1/2$ Pfd. Bleizucker bei 50° C. bewegt, dem man früher vorsichtig gerade nur so viel Natronlauge zugesetzt hatte, als zur Wiederauflösung der anfangs entstandenen Fällung erforderlich war. Die ausgerungenen oder abgetropften Stoffe passiren eine Viertelstunde hindurch ein siedendes Bad von $1/2$ Pfd. doppelt chromsaurem Kali und $1/4$ Pfd. Zinkvitriol, worauf sie gespült und getrocknet werden.

Flaschengrün. Die Wolle wird eine Stunde lang in einem siedenden Bade von $1/4$ Pfd. Alaun und 4 Lth. doppelt chromsaurem Kali mordirt, bis zum völligen Erkalten gelüftet und in einer Flotte von 3 Pfd. Gelbholz und $1\,1/2$ Pfd. Blauholz siedend ausgefärbt, durch kaltes Alaunwasser genommen, gespült und getrocknet.

Gelbgrün. Die Stoffe verharren eine Stunde lang in einer siedenden Beize von $1/4$ Pfd. Alaun und $1/4$ Pfd. doppelt chromsaurem Kali, werden hierauf bis zum völligen Erkalten gelüftet und durch einstündiges Kochen in einer Flotte von 2 Pfd. Gelbholz und 3 Pfd. Blauholz ausgefärbt.

Olivengrün. Die Wolle passirt eine Stunde lang eine siedende Beize von $1/4$ Pfd. doppelt chromsaurem Kali und 4 Lth. Alaun, wird hierauf bis zum Erkalten gelüftet, durch einstündiges Sieden in einer Flotte von 3 Pfd. Gelbholz, 3 Pfd. Cambaholz und 1 Pfd. Blauholz ausgefärbt, gespült und getrocknet.

Dunkelolivengrün. Die Wolle erfährt eine stundenlange Behandlung in einem siedenden Bade von $3/4$ Pfd. Gelbholz, $1/2$ Pfd. Blauholz, $1/4$ Pfd. Krapp, 4 Lth. Rothholz und 4 Lth. Alaun, wird gelüftet, in das früher mit $1/4$ Pfd. Eisenvitriol versetzte Bad zurückgebracht, 30 Minuten lang gesotten, gespült und getrocknet.

Hellgrün. Man stellt eine Kleienbeize dar, indem man $1/2$ Pfd. Weizenkleie, in einen Leinwandsack eingebunden, in der nöthigen Menge Wasser auskocht, der kochenden Flüssigkeit 2 Pfd. eisenfreien Alaun und $1/4$ Pfd. englische Schwefelsäure zusetzt, die Flüssigkeit abschäumt, nunmehr die Stoffe einträgt, sie durch einstündiges gelindes Kochen mordirt, hierauf lüftet, während dieser Zeit die Beize mit 2 Lth. Pikrinsäure und 1 Lth. Indigcarmin versetzt, nach erfolgter Auflösung die gelüfteten und mordirten Stoffe in die Grünflotte zurückbringt, sie eine Viertelstunde darin gelinde sieden läßt, spült und trocknet. Durch andere Mengenverhältnisse von Pikrinsäure und Indigcarmin erhält man zahlreiche Nüancen grüner Farben, die zwar sehr schön und feurig, aber leider nicht sehr haltbar sind, da die Pikrinsäure als eine Nitrosäure fortwährend einen zerstörenden Einfluß auf das Indigoblau ausübt.

Jägergrün. Die Wolle erhält einen mittelblauen Grund in warmer Waidküpe, hierauf wird sie bei zweistündigem gelinden Sieden in einer Flotte von 2 Pfd. Cubagelbholz, 1 Pfd. Alaun und $1/2$ Lth. Indigcarmin ausgefärbt, gespült und getrocknet. Der Zusatz des Indigcarmins soll eine bessere Vereinigung des Gelbholzpigments mit dem Küpenblau vermitteln.

Dunkelgrün. Die Wolle wird in warmer Waidküpe kornblumenblau grundirt, hierauf durch zweistündigen Sud in einer Flotte von 2 Pfd. Cubagelbholz, 1 Pfd. Alaun, $1/2$ Lth. Indigcomposition und $1/2$ Pfd. Sumach ausgefärbt und gelüftet, in derselben Flotte, die inzwischen mit $1/4$ Pfd. Eisenvitriol (mit oder ohne Zusatz von 2 Lth. Kupfervitriol) versetzt wurde, bloß heiß aber nicht kochend gedunkelt, gespült und getrocknet.

Rosmaringrün. Die Wolle enthält in warmer Waidküpe einen kornblumenblauen Grund und wird hierauf in Kupfervitriollösung gespült; die grundirte Wolle wird in einer Flotte von 2 Pfd. Cubagelbholz, 10 Lth. Kupfervitriol, 6 Lth. Weinstein, $1/2$ Pfd. Sumach, $1/4$ Pfd. Sandelholz und $1/4$ Pfd. Krapp in zweistündigem gelindem Sude ausgefärbt, gelüftet, in derselben Flotte nach Zusatz von 10 Lth. Eisenvitriol heiß aber nicht siedend gedunkelt, gespült und getrocknet.

Schwarzgrün mit Küpengrund. Die Wolle erhält einen blauen Waidküpengrund; die grundirte Wolle wird $1\,1/2$ Stunde lang in einer Beize von $1/4$ Pfd. doppelt chromsaurem Kali und $1/4$ Pfd. Weinstein gekocht, 12 Stunden lang gelüftet, gespült und in halbstündigem Sude in einer Flotte von $1\,1/2$ bis 2 Pfd. Gelbholz und 1 Pfd. Blauholz ausgefärbt, bis

zum Erkalten in der Flotte gelassen, herausgenommen, gespült und getrocknet.

Schwarzgrün ohne Küpengrund. Die Wolle wird in einer Flotte von 1 ½ bis 2 Pfd. Gelbholz, 1 Pfd. Blauholz, 1 Pfd. Sumach und ½ Pfd. Sandelholz im zweistündigen Sude behandelt, hierauf gelüftet, die Flotte mit ½ Pfd. Eisenvitriol und ¼ Pfd. Kupfervitriol versetzt, die Wolle in die Flotte zurückgebracht, in halbstündigem Sude ausgefärbt, herausgenommen, gespült und getrocknet.

Küpenblau. Die warme Waidküpe liefert echtere und kräftigere Farben, als die in neuerer Zeit häufig verwendete Sodaküpe. Wolle, die in der Waidküpe gefärbt werden soll, soll mit Sodapräparaten, Schmierseife, Seifenwurzel und Salmiakgeist, nicht aber mit Harn gewaschen und gescheuert worden sein; der Harn ist nämlich aus der Wolle selbst durch das Spülen nur sehr schwer gänzlich zu entfernen und solche harnhaltige Wolle leidet in der Waidküpe eine stürmische Gährung, die leicht zum sogenannten Durchgehen oder Verderben der Küpe führen kann. Wird nun doch Wolle, welche die Harnwäsche erfahren hat, in einer Waidküpe ausgefärbt, so muß der Färber die Küpen gut beobachten und von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Natronlauge schärfen, um das Verderben der Küpe zu verhüten. Je nach Stärke der Küpe und Dauer des Durchnehmens lassen sich zahlreiche Nüancen von Küpenblau darstellen.

Echtblau. Die in der Waidküpe grundirte Wolle passirt nach dem Vergrünen ein Bad von salpetersaurem Kupferoxyd, wird hierauf gespült, in einem sehr schwachen Laugenbade behandelt, um ihr die angefallenen fremden Küpenstoffe zu entziehen, und hierauf in einem Bade von sehr verdünnter Salzsäure gefeuert. Nunmehr wird sie nach der bei Bleu de France näher angegebenen Methode kaliblau überfärbt, schließlich in alaunhaltigem Wasser gespült und getrocknet. Dieses Blau, das begreiflicher Weise zahlreiche Nüancen zuläßt, ist das echteste Blau, das überhaupt darstellbar ist und so wie das auf ihm erzeugte Echtgrün besonders für Arbeitskleider in chemischen Fabriken und für Schiffsflaggen und Marineuniformen geeignet, da es auch den Brackdünsten der See vollkommen Trotz bietet.

Dunkelblau mit Küpengrund; echtere Farbe. Die in der Waidküpe mittelblau grundirte Wolle wird nach dem Spülen durch anderthalb Stunden in einer Flotte von 1 Pfd. Blauholz und ½ Pfd. Sandelholz gesotten, gelüftet, in der inzwischen etwas abgekühlten und mit 10 Lth. Eisenvitriol versetzten Flotte gedunkelt, hierauf noch eine halbe Stunde mäßig gesotten und bis zum Erkalten darin gelassen, hierauf herausgenommen, gespült und getrocknet.

Dunkelblau mit Küpengrund; halb echt. Diese Farbe wird vorzüglich bei mittelfeinen Tuchen verlangt, die in der Wolle gefärbt werden sollen. Die in der warmen Waidküpe mittelblau grundirte Wolle wird durch anderthalb Stunden in einer Beize von 1 Pfd. Alaun, ½ Pfd. Weinstein, 4 bis 6 Lth. Kupfervitriol, 2 Lth. englischer Schwefelsäure und 1 Lth. Zinnsalz gelinde gesotten, in der Beize erkalten gelassen, 24 Stunden gelüftet, gespült, in eine heiße Flotte von 1½ bis 2 Pfd. Blauholz eingetragen, drei Viertelstunden unter allmäliger Steigerung der Hitze bis zu ruhigem Sieden darin bewegt, mit der Flüssigkeit erkalten gelassen, herausgenommen, gespült, in einem Seifenbade, das den röthlichen Beiton entfernt, geschönt und getrocknet.

Turnbullsblau. Die Wolle wird eine halbe Stunde lang in einer schwach siedenden Beize von 4 Pfd. Eisenchlorür und 2 Pfd. Zinnchlorid (welcher Mordant bei der gleichnamigen Farbe der Seidenfärberei näher beschrieben worden ist) mordirt, hierauf passirt sie durch 10 Minuten ein siedendes Bad von ¼ Pfd. rothem Blutlaugensalze, wird gespült und getrocknet; eine Wiederholung beider Proceduren vertieft den Farbenton.

Königsblau, Bleu de Roi. Die Wolle wird 20 Minuten lang in einem Bade aus 2 Pfd. gelbem Blutlaugensalze gesotten, herausgenommen und sogleich in eine siedende Lösung von ½ Pfd. salpetersaurer Eisenbeize und 2 Lth. Zinnsalz getaucht, worin sie unter stetem Bewegen 30 Minuten lang verweilt, hierauf gespült und getrocknet wird.

Substantives Berlinerblau. Gießt man eine concentrirte Auflösung von Eisenvitriol in eine concentrirte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, deren Menge doppelt so groß ist als die zur Fällung des Eisensalzes erforderliche, digerirt kurze Zeit und gießt die geklärte Lösung von schwefelsaurem Kali und überschüssigem Blutlaugensalze von dem Niederschlage ab, so hat man in diesem schmutzig grünblauen breiigen Niederschlage ein ferrocyankaliumhaltiges basisches Berlinerblau, das, stets feucht erhalten, so vertheilt wird, daß es eine große Oberfläche der Luft darbietet. Hierbei wird der blaue Ton der Farbe nur dunkler und reiner. Sobald die Farbe durch Oxydation genugsam geschönt ist, wird sie mittelst Wasser in einen Spitzbeutel gebracht und daselbst so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, als dasselbe noch farblos oder blaßgelb abläuft; sobald das Waschwasser blau abzulaufen beginnt, wird das Waschen unterbrochen und die Farbe an der Luft getrocknet und zum beliebigen Gebrauche aufbewahrt. Die beliebig concentrirte Auflösung dieser Farbe in siedendem Wasser (die nach dem Erkalten eine sehr gute blaue Tinte für überseeischen Verkehr liefert) ist eine substantive Flotte von Berlinerblau auf Seide und Schafwolle. Der Färbeeffect wird allerdings durch vorausgegangene Mordirung durch Thonerdesalze gehoben. Die gefärbten Stoffe passiren eine kalte, sehr verdünnte Avivage von etwas Salpetersäure und viel Wasser, werden rein gespült und getrocknet.

Bleu de France, Kaliblau. Die Wolle kommt bei 35° C. in ein Bad von 4 Pfd. gelbem oder rothem Blutlaugensalz, 4 Pfd. Schwefelsäure und 5 Pfd. Alaun; durch dieses allmälig bis zum Sieden erhitzte Bad wird die Wolle so bewegt, gekurbelt oder gehaspelt, daß stets die eine Hälfte der Wolle dem Bade, die andere Hälfte der Oxydation der Luft ausgesetzt ist; denn nur durch letztere kann die Fixirung der Eisenblausäure oder Ferrocyanwasserstoffsäure als unlösliches Pariser- oder Turnbullsblau in den Fasern der Wolle bewirkt werden. Bei eingetretener Siedhitze wird noch ¼ bis ½ Pfd. Zinnsalz zugesetzt und das Sieden noch eine halbe

Stunde unterhalten, hierauf werden die Tuche ausgespannt, nach dem Erkalten gewalkt, um den bloß niedergeschlagenen aber nicht eingefärbten Niederschlag zu entfernen, in einem Bade von 1 Pfd. Alaun, $\frac{1}{2}$ Pfd. Schwefelsäure und 1 bis 2 Lth. Zinnsalz nach vorausgegangenem Waschen durch eine Stunde kalt avivirt, gespült und getrocknet. Dieses umständlichere und kostspieligere Kaliblau liefert jedoch auch die haltbarsten berlinerblauen Nüancen.

Sächsischblau. Die Wolle wird in einer Sächsischblauflotte (abgezogene und mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Indigcomposition) oder in einer Auflösung von Indigcarmin in sehr verdünnter Schwefelsäure oder endlich in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von indigschwefelsaurem Kalk bei gelinder Kochhitze ausgefärbt und in verdünnter Alaunlösung gespült. Die Farbe steht an Haltbarkeit dem Küpenblau weit nach.

Häffely's Blau. Läßt man Wolle (Seide) mit Purpurschwefelsäure (Phönicinschwefelsäure) und vielem Wasser, das pro Eimer $\frac{1}{4}$ Pfd. Schwefelsäure enthält, anhaltend kochen, so treten immer kleine Mengen der schwer löslichen Phönicinschwefelsäure in Lösung, die sogleich wieder der Flotte durch die thierischen Fasern entrissen werden, welches Spiel so lange fortdauert, bis alle Purpurschwefelsäure in den Geweben fixirt ist; das tiefe Blau zeichnet sich durch einen Kupferlüstre aus, analog dem Pariserblau. Die Phönicinschwefelsäure scheidet sich bekanntlich beim Verdünnen der Auflösung des Indigos in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser ab. Die blauen Farben werden durch schwache Laugenbäder in Purpur nüancirt.

Anilinblau. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Anilinblau (Kyanilin, Bleu de Lumière, Azulin ꝛc.) in Weingeist, Holzgeist, Fuselöl und Glycerin, so weit, als ohne Fällung verträglich, mit Wasser verdünnt, stellt eine substantive Flotte von Anilinblau auf Wolle dar. Die tiefsten Töne lassen sich aus einer Auflösung des Pigments in heißem Roh-Anilin ausfärben, indem man die bloß abgetropften Stoffe in einem Bade von verdünnter Salpetersäure fixirt. Das durch mehrfache Fixagen erschöpfte Salpetersäurebad wird filtrirt; auf dem Filter ist wieder verwendbares Azulin, während das filtrirte salpetersaure Anilin zu Anilinbraun und Anilinschwarz weiter verwendet werden kann. Die stets in einem Bade von sehr verdünnter Salpetersäure fixirten und avivirten Stoffe werden sorgfältig gespült und getrocknet. Die Anilinblauflotten ertragen Siedhitze, ohne sie zu erfordern.

Wolframblau. Die mit Pinksalz mordirte Wolle wird in einem Bade von 2 Pfd. wolframsaurem Natron gesotten, hierauf in ein Bad von 2 Pfd. phosphorsaurem Natron getaucht und demselben eine Auflösung von 2 Pfd. Zinnsalz und 2 Pfd. Salzsäure in Wasser zugesetzt, bis zum Sieden erhitzt, die ausgefärbte Wolle in verdünnter Salzsäure avivirt, gut gespült und getrocknet.

Halbtinten-, Mode- und Dämmerungsfarben; Taubenhalsfarben. Die Stoffe passiren 40 Minuten lang eine Beize von $\frac{1}{4}$ Pfd. Alaun, 4 Lth. doppelt chromsaurem Kali und 2 Lth. Weinstein, wie in der Regel immer bei schwacher Siedhitze, werden sofort kalt gespült, hierauf eine Viertelstunde lang in einer Flotte von 3 Pfd. Blauholz gesotten, gelüftet, in das mit 2 Lth. Grünspan vermischte Bad zurückgebracht, darin noch einmal so lange gesotten, gespült und getrocknet.

Reingrau. Die Wolle wird 20 Minuten lang in einem Bade von 4 Lth. Blauholz, 2 Lth. Rothholz und 1 Lth. Gelbholz gesotten, gelüftet, hierauf eine halbe Stunde lang in derselben mit 2 Lth. Eisenvitriol nüancirten Flotte gekocht, durch zwei Stunden gelüftet, gespült und getrocknet.

Schiefergrau. Die Wollstoffe passiren 30 Minuten lang ein siedendes Bad von $\frac{1}{2}$ Pfd. Blauholz und 2 Lth. Gelbholz, werden gelüftet, hierauf ebenso lange in dem früheren mit 2 Lth. Alaun und 1 Lth. Eisenvitriol mordirten Bade gesotten, gespült und getrocknet.

Flohfarben. Die Wolle wird 30 Minuten in einem siedenden Bade von $\frac{3}{4}$ Pfd. Blauholz, $\frac{1}{2}$ Pfd. Persio und 2 bis 4 Lth. Cambaholz herumgenommen, gelüftet, nach Zusatz von 4 Lth. Eisenvitriol in derselben Flotte noch einmal so lange gekocht, gespült und getrocknet.

Graubraun. Die Stoffe werden durch 30 Minuten in einer Flotte aus 12 Lth. Gelbholz, 4 Lth. Blauholz, 2 Lth. Rothholz und 4 Lth. Krapp bei Siedhitze herumgenommen, gelüftet, in derselben mit 6 Lth. Eisenvitriol gedunkelten Flotte noch 30 Minuten gesotten, gespült und getrocknet. Für dunklere Töne dient Vermehrung der Blauholzmenge, für hellere röthere Töne Vermehrung des Krapps, des Roth- und Gelbholzes.

Stahlgrau. Die in warmer Waidküpe blaßblau grundirte Wolle wird anderthalb Stunden lang in einer gelinde siedenden Flotte von 3 Lth. Gallus (oder 12 Lth. Sumach) und 10 bis 12 Lth. rothem Weinstein behandelt, gelüftet, in der heißen aber nicht mehr siedenden, mit 3 bis 4 Lth. Eisenvitriol versetzten Flotte gedunkelt, gespült und getrocknet.

Grauröthliche Modefarbe. Die in warmer Waidküpe hellblau grundirte Wolle (wozu man die matteren Küpen völlig ausnutzen kann) wird eine Stunde lang in einer Flotte aus 10 Lth. Sandelholz (oder 10 Lth. Krapp) und 10 Lth. Weinstein gelinde gesotten, gespült und getrocknet.

Isabellgrau. Die in warmer Waidküpe hellblau grundirte Wolle kocht eine Stunde lang in einer Flotte aus 12 Lth. gereinigtem Weinstein, 2 Lth. ammoniakalischer Cochenille und 1 Quentchen Zinnsalz; sie erkaltet in der Flotte, wird gespült und getrocknet.

Graugrünliche Modefarbe. Die durch ein Waidbad küpenblau gefärbte Wolle wird durch anderthalb Stunden in einer Flotte aus 10 Lth. Cubagelbholz, 10 Lth. Sumach und 10 Lth. gemahlenem rohen Weinstein gelinde gesotten, gelüftet, in derselben Flotte ohne zu sieden mit 2 Lth. Eisenvitriol gedunkelt, gespült und getrocknet.

Gelbröthlichgraue Modefarbe. Die Wolle kocht gelinde durch anderthalb Stunden in einer Flotte aus 10 Lth. rothem Weinstein, 6 Lth. Cubagelbholz, 4 Lth. Krapp und 6 Lth. Sumach, wird hierauf gelüftet, in

der etwas abgekühlten Flotte mit 2 Lth. Eisenvitriol gedunkelt, gespült und getrocknet. Durch Ersatz des Krapps durch Gelbholz und des Eisenvitriols durch Kupfervitriol lassen sich grünlichgraue Modefarben erzielen.

Lavendelgrau. Die Wolle kocht 10 Minuten lang in einer Flotte von 2 Lth. Persio und $1/2$ Lth. Indigcarmin, wird hierauf gelüftet, in die mit $1/2$ Lth. Blauholz und 1 Quentchen Eisenvitriol versetzte Flotte zurückgebracht, darin heiß, aber nicht kochend durch 10 Minuten bewegt, hierauf wieder gelüftet, die Flotte mit $1/2$ Lth. Zinnoxydulkali versetzt, die zurückgebrachte Wolle darin 10 Minuten lang heiß behandelt, gespült und getrocknet.

Violette Farben. — Weinfarbe. Die Wolle passirt durch eine Stunde eine siedende Flotte von 4 Lth. Persio, worauf sie ausgerungen und ohne Spülung getrocknet wird. Ein Zusatz von Salmiakgeist oder Zinnoxydulkali nüancirt die Farbe blauviolett; ein Zusatz von etwas Kleesäure zur Flotte nüancirt die Farbe in Rothviolett; bei dem Zusatze von Präparirsalz (Zinnoxydulkali) oder Kleesäure ist ein kurzes Spülen der Wolle erforderlich.

Hellviolett. Die Wolle siedet eine Stunde lang in einer Flotte von $1/4$ Pfd. Persio, $1/4$ Pfd. Blauholz, 4 Lth. Cambaholz und 4 Lth. Fernambukholz, wird gelüftet, weitere 30 Minuten in der mit 4 Lth. Alaun nüancirten Flotte gesotten, gespült und getrocknet.

Purpur. Die Wolle siedet durch 30 Minuten in einer Beize von 4 Lth. doppelt chromsaurem Kali und 4 Lth. Alaun, wird 10 Minuten lang gelüftet und gespült, hierauf durch 30 Minuten in einer Flotte aus 4 Pfd. Blauholz und 3 Pfd. Rothholz in gelindem Sude ausgefärbt, gelüftet, weitere 20 Minuten in der mit 2 Lth. Alaun geschönten Flotte gesotten, gespült und getrocknet. Die Abänderung im Mengenverhältnisse des Roth- und Blauholzgehaltes giebt eine reiche Abstufung von Nüancen.

Anilinviolett. Jede angesäuerte Lösung des Anilinvioletts, Parme d'anilin, Violet de l'Impératrice, in Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol und Glycerin, so weit als ohne Fällung möglich mit Wasser verdünnt, giebt eine substantive Flotte für Anilinviolett auf Wolle, die jedoch bei mittleren Temperaturen schönere Farben liefert, als bei der Siedhitze. Die sattesten, tiefsten Farben werden aus einer heißen Auflösung des Pigments in Roh-Anilin gefärbt, die bloß abgetropfte Wolle in verdünnter Salpetersäure fixirt, gespült und getrocknet. Das ausgenutzte Fixirbad von verdünnter Salpetersäure wird ebenso behandelt, wie dies beim Anilinblau angegeben wurde.

Uebrigens ist es selbstverständlich, daß ein Gemisch verträglicher Fuchsin- und Azulinflotten Violett in verschiedenen Nüancen färben kann, wie denn überhaupt eine reiche Menge violetter Farben erhalten wird, wenn man verträgliche rothe Farben auf blauem Grunde oder blaue Farben auf rothem Grunde aufträgt.

Braune Farben. — Drapfarben. Die Wolle siedet durch 30 Minuten in einer Beize von 4 Lth. doppelt chromsaurem Kali, 2 Lth. Alaun und 2 Lth. Weinstein, hierauf wird sie kalt gespült und in einer Flotte von $1/2$ Pfd. Blauholz, $1/4$ Pfd. Gelbholz und 2 Lth. Rothholz durch 30 Minuten gesotten, gespült und getrocknet.

Tieferes Drap. Die Wolle kocht 30 Minuten lang in einer Auflösung von 2 Lth. doppelt chromsaurem Kali, wird gelüftet, dann ebenso lange in der inzwischen mit Blauholz direct versetzten Flotte behandelt, gespült und getrocknet.

Gelbbraun. Die Wolle passirt durch eine Stunde ein siedendes Bad von je $1/4$ Pfd. Alaun, doppelt chromsaurem Kali und Weinstein, hierauf wird sie gespült und drei Viertelstunden lang in einer siedenden Flotte von 4 Pfd. Gelbholz, 2 Pfd. Krapp, $1/2$ Pfd. Blauholz und 1 Pfd. Rothholz ausgefärbt, hierauf gespült und getrocknet. Die Veränderung der Mengenverhältnisse bietet einen weiten Spielraum der Nüancirung.

Braun. Die Stoffe werden durch 30 Minuten in einer siedenden Beize von 1 Pfd. doppelt chromsaurem Kali behandelt, bis zum völligen Erkalten gelüftet und eine Stunde lang in einer siedenden Flotte von 4 Pfd. Gelbholz, $1/2$ Pfd. Krapp, $1/4$ Pfd. Persio, $1/2$ Pfd. Weinstein und $1/4$ Pfd. Blauholz ausgefärbt, gespült und getrocknet.

Braun. Die Wolle passirt eine Stunde lang eine siedende Flotte von 2 Pfd. Gelbholz, 2 Pfd. Krapp, 1 Pfd. Rothholz und $1/4$ Pfd. Blauholz, wird gelüftet, abermals durch 30 Minuten in der mit 4 Lth. Eisenvitriol gedunkelten Flotte gesotten, gespült und getrocknet.

Hellbroncebraun. Die Wolle siedet 2 Stunden lang in einer Flotte von 3 Pfd. Gelbholz, $1/2$ Pfd. Sumach, 10 Lth. Kupfervitriol, 6 Lth. rohem Weinstein und 1 Pfd. Krapp (der ganz oder theilweise durch Sandelholz ersetzbar ist). Hierauf wird die Wolle gelüftet und scharf heiß, aber nicht siedend mit 3 bis 4 Lth. Eisenvitriol in derselben Flotte gedunkelt, gespült und getrocknet. Soll die Broncefarbe einen grünlichen Schimmer zeigen, so ist es zweckmäßig, die Wolle früher in warmer Waidküpe blaß anzubläuen.

Dunkelbronce. Die Wolle siedet zwei Stunden lang in einer Flotte aus 3 Pfd. Cubagelbholz, 1 Pfd. Krapp oder Sandelholz und 1 Pfd. Sumach, sie wird hierauf gelüftet, scharf heiß, aber ohne zu sieden, in derselben Flotte nach Zusatz von 10 Lth. Eisenvitriol und 3 bis 4 Lth. Kupfervitriol gedunkelt, hierauf wieder bis zum schwachen Sieden erhitzt, gespült und getrocknet.

Schwarzbraun (Maron) mit Küpengrund. Die hellküpenblaue Wolle wird zwei Stunden lang in einer siedenden Flotte von 3 Pfd. Sandelholz, 1 Pfd. Schmacklaub und 12 Lth. Cubagelbholz behandelt, gelüftet, mit 20 Lth. Eisenvitriol gedunkelt, in der gedunkelten Flotte noch eine Stunde gelinde gesotten, in warmem Wasser, das etwas Salmiakgeist enthält, geschönt, gespült und getrocknet.

Maron ohne Küpengrund. Die Wolle siedet durch zwei Stunden in einer Flotte von 3 Pfd. Sandelholz und je 1 Pfd. Sumach, Gelbholz und Blauholz, wird nach dem Lüften mit 1 Pfd. Eisenvitriol

gedunkelt, in der Dunkelflotte noch eine Stunde gelinde gesotten, in warmem Wasser, das 1/4 Pfd. Salmiakgeist (20 Pfd. faulen Harn) enthält, geschönt, darin erkalten gelassen, gespült und getrocknet.

Granatbraun. Die Wolle wird in einem siedenden Bade von 12 Lth. doppelt chromsaurem Kali durch eine Stunde mordirt, hierauf durch 12 Stunden gelüftet, gespült, aus einer Flotte von 4 Pfd. Rothholz (am besten St. Martensholz) in halbstündigem Sude ausgefärbt, gelüftet und in der mit 3 Lth. Weinsteinsäure geschönten heißen, aber nicht mehr siedenden Flotte durch eine halbe Stunde avivirt, gespült und getrocknet.

Amaranth = Hellrothbraun. Die Wolle wird durch eine Stunde in einem siedenden Bade von 12 Lth. doppelt chromsaurem Kali mordirt, 12 Stunden gelüftet, hierauf durch 30 Minuten in einer siedenden Flotte von 3 Pfd. Rothholz und 3 Pfd. Orseille unter stetem Bewegen ausgefärbt, gelüftet, in derselben aber nicht mehr siedenden, mit 3 Lth. Weinsteinsäure avivirten Flotte geschönt, gespült und getrocknet.

Phenylbraun. Mischt man vorsichtig in kleinen Portionen Phenylsäure (Carbolsäure, Steinkohlenkreosot) mit Salpetersäure oder Nitroschwefelsäure (oder mit Salzsäure und concentrirter Chlorkalklösung), so erhält man nach der Verdünnung mit Wasser eine substantive Flotte für Schafwolle und Seide, in welcher diese Gewebe sich ziemlich echt und schön braun färben; durch Zusatz von Chromsäure oder doppelt chromsaurem Kali kann die Farbe bis zu Braunschwarz gedunkelt und zugleich fester fixirt werden. Von der Mineralsäure muß man ungefähr das gleiche Gewicht wie von der Phenylsäure anwenden. Selbstverständlich muß der Verdünnungsgrad dieser nitrirten Flotte, in welcher selbst kalt gefärbt werden kann, ein hinreichend großer sein, um nicht durch die Concentration der Säure die Qualität der Gewebe zu benachtheiligen.

Violgraue Modefarben lassen sich mit großer Echtheit der Farbe und Einfachheit des Verfahrens auf thierischen Geweben erzeugen, in einer Flotte von Hämateinkupferoxydammoniak, die man erhält, wenn man eine concentrirte Lösung von Blauholzextract oder eine gesättigte Brühe von Blauholzspänen mit Kupfervitriol ausfällt und die abgetropfte Fällung in verdünntem Salmiakgeist auflöst.

Catechubraun. Die Wolle wird in einer Auflösung von 5 Pfd. Catechu gesotten, nach 30 Minuten wird 1/2 Pfd. einfach chromsaures Kali, das früher in Wasser gelöst ist, der siedenden Flotte zugesetzt, die inzwischen gelüftete Wolle in die Flotte zurückgebracht, noch eine halbe Stunde darin gesotten, gespült und getrocknet.

Chromoxydschwarz. Die Wolle wird eine Stunde lang in einem siedenden Bade von 2 Pfd. Chromalaun oder einem beliebigen Chromoxydsalze mordirt, gut gespült und durch einstündiges Sieden in einer Flotte von 5 bis 10 Pfd. Blauholz ausgefärbt, gespült und getrocknet. Ein geeignetes Chromoxydsalz als Mordant stellt sich der Färber dar, indem er doppelt chromsaures Kali mit der doppelten Menge Weinsteinsäure versetzt, heißes Wasser zumischt, worauf unter stürmischer Kohlensäureentwicklung essigsaures Chromoxydkali entsteht, das unter allen Chromoxydsalzen das beste Mordant abgiebt. Durch die Echtheit und Tiefe der solchergestalt erzeugten Farben wird es mehr als wahrscheinlich, daß die moderne, gerühmte Anwendung des doppelt chromsauren Kalis in Beizen eine irrationelle, empirische sei und in den meisten Fällen durch directe Chromoxydbeizen ersetzt werden könne, die das allmälige zeitraubende und dem Zufalle preisgegebene Reduciren der Chromsäure während des oft 12-stündigen Lüftungsprocesses und den unvermeidlichen Verlust an unzersetztem einfach chromsaurem Kali ersparen.

Schwarze Farben. — Echtes Sedanschwarz. Nach Dumas soll man sich in Sedan folgender Färbemethode bedienen. Die Tücher erhalten in warmer Waidküpe einen dunkelblauen Grund, werden hierauf in der Walke oder auf einer Waschmühle gut ausgewaschen, um die alkalischen und fremden Küpenstoffe, die sehr nachtheilig wirken würden, aus der Wolle gründlich zu entfernen. Auf jede Elle des zu färbenden Tuches wird 1 Pfd. Sumach und 1/4 Pfd. Blauholz eine Stunde lang in dem Färbekessel mit der nöthigen Menge Wasser ausgekocht; in dieser Flotte wird das Tuch bei schwachem Sieden drei Stunden lang bewegt, hierauf mittelst der Winde herausgezogen, von der Winde abgenommen und auf dem Rahmen bis zum völligen Erkalten gelüftet; die auf ungefähr 60° C. abgekühlte Flotte wird mit 20 Lth. Eisenvitriol auf jede Elle gedunkelt und das Tuch wieder in dieselbe gebracht und in der auf obige Temperatur erhaltenen Flotte eine Stunde lang herumgenommen, herausgewunden und bis zum völligen Erkalten gelüftet; diese Operation muß gewöhnlich drei Mal wiederholt werden, bis das Schwarz seine volle Tiefe erlangt hat. Die ausgefärbten Tuche werden hierauf in der Walk- oder Waschmühle so lange ausgewaschen, bis sie nicht mehr abgeben und die Waschwasser völlig ungefärbt abfließen.

Eine andere Vorschrift für Sedanschwarz oder wenigstens für ein gleich tiefes Schwarz lautet folgendermaßen:

Die Tuche oder wollenen Zeuge (wohl auch Garne und Flockenwolle) werden in warmer Waidküpe kornblumenblau grundirt, in der Waschmühle oder in Ermanglung derselben durch fleißiges Klopfen und Spülen von der Küpenlauge gereinigt und zwei Stunden lang in einem Bade von 40 Lth. Admonter, Salzburger oder Doppeladler-Vitriol (ersetzbar durch ein Gemenge von 1 Pfd. Eisenvitriol und 1/4 Pfd. Kupfervitriol), 20 Lth. rothem Weinstein und 3/4 bis 1 Pfd. Gelbholz vorgesotten, herausgewunden, 12 Stunden lang auf Rahmen gelüftet, gespült, hierauf in einer siedenden Flotte von 2 bis 2 1/2 Pfd. Blauholz und 1 Lth. Grünspan eine Stunde lang ausgefärbt, herausgenommen, gespült und in der Waschmühle bis zur absoluten Farblosigkeit der Waschwässer gewaschen; die Mengen dieses Receptes sind wie gewöhnlich auf 10 Pfd. Wolle berechnet. Eine Behandlung der ohne Waschmühle bloß durch Klopfen und Spülen vorläufig gereinigten Tuche in 60° warmem Wasser, das bei 10 Pfd. Tuch etwa 5 Pfd. frisches Rinderblut zugesetzt erhält, und ein halbstündiges fleißiges Bewegen und Durchkneten in dieser warmen albuminhaltigen Flüssigkeit soll eine treffliche Fixage der

Farbe bewirken, die bei dem schließlichen Klopfen und Spülen gar nicht mehr abgiebt.

Sogenanntes halbechtes Schwarz. Die Wolle wird durch ½ Stunde in einer Beize von 1 Pfd. doppelt chromsaurem Kali, ¾ Pfd. Alaun und ½ Pfd. Gelbholz angesotten, 6 bis 12 Stunden gelüftet, eine Stunde lang in einer siedenden Flotte von 8 Pfd. Blauholz, ½ Pfd. Barwood und ½ Pfd. Gelbholz ausgefärbt, die etwas abgekühlte Flotte mit ½ Pfd. Eisenvitriol gedunkelt, die Wolle darin wieder durch 30 Minuten bei beginnendem Sieden gespült und getrocknet. Für Blauschwarz grundirt man die Wolle zuerst berliner- oder besser noch küpenblau. Ein weit echteres Holzschwarz wird auf einfache Weise erzeugt, indem man die mit 2 Pfd. Alaun und 2 Pfd. Weinstein in einstündigem Sude mordirte Wolle in einer siedenden Flotte von 5 Pfd. Blauholz ausfärbt, welche mit ½ bis 1 Pfd. einfach chromsaurem Kali versetzt wird. Das einfach chromsaure Kali wird bereitet, indem man doppelt chromsaures Kali in siedendem Wasser löst, die siedende orangerothe Lösung so lange mit Potaschelösung versetzt, als noch Aufbrausen eintritt und bis der orangerothe Ton in einen grünlich citrongelben umschlägt. Hierauf wird die Lösung zur Krystallisation oder unmittelbar zur Trockne verdunstet; durch diesen Kunstgriff der Anwendung des einfach statt des doppelt chromsauren Kalis erhält man direct ein ziemlich echtes, tiefes Blauschwarz.

Unechtes gewöhnliches Schwarz. Die Wolle passirt 20 Minuten lang ein siedendes Bad von ½ Pfd. Cambaholz, nach kurzer Lüftung wird die Wolle in dem mit ½ Pfd. Eisenvitriol gedunkelten Bade eine gleich lange Zeit über gesotten, mit der Flotte erkalten gelassen, nach 12-stündiger Maceration gut gespült, eine Stunde lang in einer Flotte von 5 Pfd. Blauholz gesotten, gelüftet, noch 30 Minuten in der mit ¼ Pfd. Eisenvitriol gedunkelten Flotte heiß behandelt, gut gespült und getrocknet. Man sieht, daß dieses Recept für ein unechtes Schwarz umständlicher und, wenn man die Zeit rechnet, kaum billiger ist als das weit echtere Holzschwarz mit einfach chromsaurem Kali.

Für **weiße Tuche** werden die Stoffe nach dem vollkommensten Scheuerbade geschwefelt und zur Hinwegnahme des gelblichen Lichts schwach gebläut. Hierzu eignet sich das abgezogene Blau des Indigos die Blauholzcomposition und das früher mitgetheilte substantive lösliche Berlinerblau, welche in höchst geringer Menge, etwa in 1 bis 2 Quentchen, dem heißen Spülwasser des letzten Bades der gut gebleichten Wollenzeuge zugesetzt werden.

Das Chinafärben oder Flammiren der Wollgarne. Um auf Garnsträhnen zwei verschiedene Farben darzustellen, bedient man sich nicht mehr der alten Reservagemethode mittelst Holzpatronen oder Leinenbasten, sondern eines eben so einfachen als sinnreichen Kunstgriffes. Die ungefärbten oder beliebig gefärbten Garne werden in dünne, 4- bis 8-löthige Stränе, sogenannte Docken geschlichtet, zusammengedreht und in gleichen Entfernungen fest geknüpft, was man das Knoten der Garne nennt. Die geknoteten Garne werden hierauf in einer dunklen Flotte ausgefärbt, gespült und entknotet; die geknoteten Stellen erscheinen ungefärbt oder in der ursprünglichen Grundfarbe und verlaufen in völlig vermittelten Uebergängen in die dunkle Deckfarbe als eine wahre Changeante, wie sie für Tuch- und Zeugfabrikation mannigfache Verwendung findet.

Die Färberei der sogenannten Halbzeuge oder gemischten Webwaaren. 1) Der aus Schafwolle und Baumwolle gemischten Zeugstoffe, als Lustres, Orleans, Cassinet, Paramatta 2c. Erfolgt die Färbung vor dem Weben im Garne, so unterliegt sie selbstverständlich keinerlei Schwierigkeit, denn das Baumwollengarn der Kette wird nach den Principien der Baumwollenfärberei und das Schafwollgarn (Kammgarn) des Einschlages wird nach den Principien der Schafwollfärberei gefärbt; soll aber das Färben erst im Zeuge erfolgen, so giebt es nur einige Farben, Schwarz, Braun, Grau und die Modefarben, die aus einer Flotte in gehöriger Weise auf gemischte Gewebe fixirt werden können; deshalb ist auch die Erkennung der einzelnen Gewebe, die in der Einleitung behandelt wurde, für den Färber von großer Wichtigkeit, da es ihm sonst passiren könnte, eines von den täuschend gelungenen französischen Halbzeugen, die häufig betrüglicher Weise als reines Schafwollfabrikat im Handel erscheinen, gleichfalls als reinen Wollstoff seinen Färbeoperationen zu unterziehen und dadurch als Färber eine vollständige Niederlage zu erfahren. Wird das gut gereinigte Halbzeug zuerst zur gründlichen Mordirung der Baumwolle in den passirten Beizmitteln behandelt, hierauf in entsprechender Farbeflotte und schließlich in geeigneter Avivage durchgenommen, um die Tonverschiedenheiten in den auf Schaf- und Baumwolle angefallenen Farben auszugleichen, so müssen sich durch eine rationelle Praxis noch viele der Schwierigkeiten beseitigen lassen, die aus dem sehr ungleichen Färbevermögen der pflanzlichen und thierischen Fasern hervorgehen und derzeit der Ausfärbung heller Charakterfarben, wie Grün, Roth, Blau und Gelb, auf fertig gewebten Halbzeugen im Wege stehen. Vorläufig mag das Wenige geboten werden, was die Praxis aufzuweisen hat.

Violett (Pensée). Die gereinigten Halbzeuge werden 30 Minuten hindurch in einer 30° C. warmen, aber nie kochenden Beize aus 10 Lth. Zinnsalz und 2 Lth. englischer Schwefelsäure mordirt, herausgenommen, 12 Stunden hindurch wohl bedeckt liegen gelassen, dann gut gespült und weitere 30 Minuten hindurch aus einer heißen aber nicht kochenden Flotte von 2 Pfd. Blauholz und ¼ bis ½ Pfd. Sumach unter stetem Bewegen ausgefärbt, gespült und getrocknet. Durch Zusatz von 1 bis 2 Lth. Kupfervitriol zur Zinnbeize läßt sich eine blauere dunklere Nüance der Farbe erzielen.

Dunkelgrün. Die Halbzeuge sieden 40 bis 50 Minuten lang gelinde in einem Bade von 10 bis 12 Lth. Kupfervitriol, worauf sie herausgenommen, gut bedeckt liegen gelassen und nach 12 Stunden, ohne früher zu spülen, 30 Minuten hindurch unter steter

Bewegung in einer heißen aber nicht kochenden Brühe von 2 Pfd. Blauholz, 1 Pfd. Gelbholz und $\frac{1}{2}$ Pfd. Schmacklaub ausgefärbt, gespült und getrocknet werden.

Olivengrün. Die Halbzeuge erhalten in der Waid- oder Potaschekütze einen hellblauen Grund und werden sonst wie im vorigen Abschnitte behandelt, nur mit dem Unterschiede, daß man zur Flotte 2 Pfd. Gelbholz, 1 Pfd. Blauholz, $\frac{1}{2}$ Pfd. Krapp und $\frac{1}{2}$ Pfd. Schmacklaub verwendet.

Braun. Die gereinigten Halbzeuge kochen $1\frac{1}{2}$ Stunde gelinde in einem Bade von 2 Pfd. Alaun und 2 Lth. Kupfervitriol, bleiben nach dem Herausnehmen wohl bedeckt liegen, werden hierauf gespült, eine Stunde lang in heißer, aber nicht kochender Flotte von 3 Pfd. Rothholz und 10 Lth. Sumach bewegt, gelüftet, nach Versatz der Flotte mit etwas Blauholzcomposition in dieselbe auf 20 Minuten zurückgebracht, gespült und getrocknet.

Schwarz. Die gereinigten Halbzeuge werden 1 Stunde lang in einer Flotte von 3 Pfd. Blauholz, $1\frac{1}{2}$ Pfd. Sumach und 1 Pfd. Gelbholz gelinde gesotten, gelüftet, in die inzwischen mit 1 Pfd. Eisenvitriol gedunkelte Flotte zurückgebracht, darin 40 bis 50 Minuten gelinde getränkt, gespült und getrocknet.

Sollte diese Färbeoperation für die Baumwolle des Halbzeuges sich nicht als genügend erweisen, was namentlich bei solchen Stoffen eintreten dürfte, die wie der moderne Demi-Laine-Shaly aus wenig sehr fein gesponnener Schafwolle und viel Baumwolle besteht, so bringt man die nach obiger Procedur unvollkommen gefärbten Halbzeuge zum Galliren auf $\frac{1}{2}$ Stunde in ein schwaches Sumachbad, mordirt sie hierauf 20 Minuten lang in einem holzessigsauren Eisenbade von 3° B. Dichte, färbt sie sofort unter viertelstündigem Bewegen in einer heißen aber nicht siedenden Flotte von $\frac{3}{4}$ Pfd. Blauholz und $\frac{1}{4}$ Pfd. Gelbholz schwarz und läßt sie bis zum Erkalten in der Flotte verweilen, worauf sie herausgenommen, gespült und getrocknet werden.

Sämmtliche Mengenverhältnisse der hier angegebenen Recepte sind auf 10 Pfd. Halbzeuge berechnet.

2) Das Färben halbseidener Zeuge, welche aus Schafwolle und Seide bestehen, wie Shaly Peruvienne, Gros de Pologne, Satin turque rc.

Violett (Pensée). Die Halbzeuge werden auf bekannte Weise im Wollfaden violett gefärbt, gespült, 15 Minuten lang in einem heißen Bade von $\frac{1}{4}$ Pfd. Zinnsalz behandelt, gespült, sofort der Seidenfaden in einer Flotte von 1 Pfd. Blauholz violett gefärbt, gespült und getrocknet.

Braun. Die Halbzeuge werden zuerst auf bekannte Weise in einer Rothholzflotte in der Wolle dunkelroth gefärbt, hierauf 10 Minuten lang in essigsaurer Thonerdebeize von 3° B. Dichte kalt behandelt, darauf in der Seide durch eine 50 bis 60° C. heiße Flotte von Rothholz dunkelroth ausgefärbt, gelüftet und hierauf in der inzwischen mit $\frac{1}{4}$ Pfd. Blauholz nüancirten Flotte (der man auch noch $\frac{1}{4}$ Pfd. Gelbholz zur weiteren Nüancirung zusetzen kann) braun gefärbt, gespült und getrocknet.

Grün. Die Halbzeuge werden vorerst auf gewohnte Weise in der Wolle grün gefärbt, gespült, hierauf 1 Stunde lang in ein kaltes Bad von $\frac{1}{4}$ Pfd. Alaun eingebracht, herausgenommen und sofort in einer 60° warmen Flotte von Sächsischblau oder Indigcarmin, die mit etwas Alaun versetzt und durch die für die Nüance erforderliche Menge von Quercitronbrühe oder Curcuma-Absud passend vergrünt ist, im Seidenfaden grün gefärbt, gespült und getrocknet.

Graue Modefarbe. Die gereinigten Halbzeuge werden 30 Minuten hindurch in einem heißen Bade von $1\frac{1}{2}$ Pfd. Alaun bewegt, hierauf 20 Minuten lang in einem Bade herumgenommen, das etwas Blauholzcomposition und Indigcarmin gelöst enthält, von deren absoluter und relativer Menge Ton und Farbe abhängt. Hierauf werden die Zeuge ohne Spülung getrocknet; setzt man der obigen Flotte etwas Gelbholzbrühe zu, so zieht der Ton ins Grünliche, während man bei Zusatz einer Rothholzbrühe die grauröthlichen Modefarben erhält.

Auch hier gelten alle Mengenverhältnisse auf 10 Pfd. Halbzeug.

Besonders zu bemerken ist, daß in jenen Fällen, wo der Woll- und Seidenfaden in getrennter Operation gefärbt wird, die frühere Farbe der Wolle stets um einen Ton heller als das Muster gehalten werden muß, da dieselbe beim darauf folgenden Färben der Seide durch fortdauernde Anziehung von Farbstoff sich ohnehin verstärkt und verdunkelt.

3) Das Färben halbseidener Zeuge, die aus Twist (Baumwollengarn) und Seide bestehen, wie Gros de Tours und andere. Diese Stoffe werden aus gefärbtem Twist als Kette oder Aufzug und aus gleichfarbig gewählter Seide als Einschlag gewebt. Kommen nun solche Zeuge zum Umfärben vor, so werden dieselben auf bekannte Weise gereinigt, gespült, geschmackt oder gallirt, in essigsaurer Thonerdebeize mordirt, im Kleienbade gespült und nach dieser Vorbereitung nach den früher mitgetheilten Principien der Seiden- und Baumwollenfärberei gefärbt.

Die gefärbten, gespülten, möglichst gleichförmig getrockneten Wollen- oder Halbwollenzeuge werden sehr stramm und gleichförmig auf eine siebartig durchlöcherte hohle Walze aus starkem gut verzinnten Kupfer- oder Eisenblech aufgerollt, außen mit einigen leinenen Tüchern umwunden, hierauf die ganze Walze in ein grobes Wollentuch eingerollt, das an beiden Enden der Walze mit einer Schnur befestigt wird, und nunmehr der trockne Dampf eines Dampfkessels an dem einen offenen Ende der Walze etwa eine halbe Stunde hindurch in dieselbe eingeleitet; nach Ablauf derselben wird die Walze mit dem Zeuge sofort von dem Dampfkessel entfernt und eine halbe Stunde lang erkalten gelassen.

Diese Operation nennt man das **Decatiren** oder **Glanzkrumpen**. Die Einwirkung des trocknen Dampfes erzeugt nicht nur einen ziemlich haltbaren Glanz der Stoffe, sondern trägt auch zur besseren Fixirung vieler Farben, namentlich der Flechtenfarben bei. Es sind endlich die Ganzzeuge von den Halbzeugen, die einzelnen Farben der Zeuge und insbesondere die Küpenfarben von den Vitriolfarben (olivengrünen und schwarzen Farben) möglichst zu sondern, thunlichst immer nur Gleich-

artiges auf eine Decatirungswalze zu bringen, um ein sonst leicht eintretendes Fleckigwerden der heterogenen Berührungsflächen zu verhüten.

Die decatirten Stoffe werden schließlich gelinde gepreßt.

Halbzeuge erhalten häufig vor der Pressung, um ihnen ein schöneres Ansehen und einen besseren Angriff zu geben, auch das Abschmutzen der Farben möglichst zu beseitigen, eine sogenannte Appretur. Auf 10 Pfd. des Halbzeuges nimmt man $\frac{1}{2}$ Pfd. guten Leim, den man in 10 Maß Wasser unter halbstündigem Kochen löst; diese Leimlösung wird mit der erforderlichen Menge, 60 bis 70° C. warmem Wasser verdünnt, die Halbzeuge darin eine Viertelstunde gut bewegt, hierauf herausgenommen, nicht ausgerungen, sondern bloß abtropfen gelassen und nach dem Trocknen gepreßt; der Leim kann auch durch Amylumkleister (dünne Stärkeschlichte) oder durch Dextrin, Cerasin, Arabin, Bastorin (d. i. durch Gummistoffe) ersetzt werden.

Türkischrothfärberei. Die Hauptanwendung des Krapps in der Färberei beruht auf der Haltbarkeit, mit welcher seine rothen Farbstoffe sich auf Baumwolle befestigen lassen. Die schönste und dauerhafteste Farbe, welche sich mittelst des Krapps darstellen läßt, ist die, welche in der ganzen Welt unter dem Namen Türkisch- oder Adrianopel-Roth bekannt ist. Es ist wohl als bestimmt anzunehmen, daß dieser Zweig der Färberei — dessen Haupteigenthümlichkeit darin besteht, daß die Zeuge vor dem Färben mit Oel imprägnirt werden — zuerst in Indien aufkam. Alle Reisenden berichten, daß die dortigen Eingeborenen seit undenklicher Zeit schon auf die Weise färben, daß sie ihre Stoffe, vor der Behandlung mit dem eigentlichen Farbstoff, mit fettigen Substanzen oder solchen Flüssigkeiten, die Fette enthalten, wie z. B. mit Milch, tränken. Die Kunst des Türkischrothfärbens hat erst den langen Weg über Asien und alle Länder der Levante gemacht, ehe sie ins Abendland gelangte. Sie blühte lange Zeit in Griechenland und Kleinasien, von wo die Kaufleute ihre Stoffe bezogen, bis sie in der Mitte des vorigen Jahrhunderts nach Frankreich kam. Im Jahre 1747 brachten die Herren Ferquet, Goudard und d'Haristoy eine Anzahl griechischer Färber nach Frankreich und errichteten mit ihrer Hülfe zwei Etablissements, das eine bei Darneal in der Nähe von Rouen und das andere bei Aubenas in Languedoc. Neun Monate später brachte Flachat, welcher lange in der Türkei gelebt hatte, ebenfalls Arbeiter mit sich nach Frankreich und gründete bei St. Chamont in der Nähe von Lyon eine Färberei, welche ausschließlich in diesem Artikel arbeitete.

Es war unmöglich, das Geheimniß des Verfahrens lange Zeit für sich zu halten; auf die eine oder andere Weise wußten sich Andere Kenntniß dieser Kunst zu verschaffen und so entstand bald eine ziemlich bedeutende Concurrenz, bis die französische Regierung im Jahre 1765, von der Wichtigkeit dieses Industriezweiges durchdrungen, den Auftrag gab, die Methode zu veröffentlichen. Dieses geschah in einer Abhandlung, welche Mémoire sur le procédé de teinture rouge incarnat d'Adrianople sur le coton filé betitelt war.

In Folge davon entstanden Fabriken in ganz Frankreich; es scheint aber, daß die von Rouen lange Zeit den Vorzug vor allen übrigen gehabt haben. Von dort verbreiteten sich diese Anlagen namentlich nach dem Elsaß, der Schweiz, manchen Theilen von Deutschland, wo der Hauptstapelplatz dieser Kunst in Elberfeld ist, nach England und Schottland, in neuerer Zeit endlich nach Böhmen und Kärnthen etc.

Anfangs färbte man die Baumwolle nur im gesponnenen Zustande, erst im Jahre 1810 gelang es Koechlin in Mühlhausen, die Farbe auch auf Gewebe zu übertragen.

Die erste Färberei in Glasgow wurde im Jahre 1783 von Dale und Macintosh mit Hülfe von Papillon, einem Färber aus Rouen, gegründet und seit der Zeit mit dem glänzendsten Erfolge fortgeführt. Das Geschäft besteht noch heute unter der Firma Monteith u. Co. Vielleicht schon einige Jahre früher als diese wurde eine Fabrik in Manchester von einem Franzosen Namens Borelle angelegt.

Thomson beschreibt den Proceß des Türkischrothfärbens, wie er in den bedeutendsten Fabriken Glasgows angewendet wird, folgendermaßen:

1) Der Calico wird in einer schwachen alkalischen Lauge eingeweicht, um die Schlichte des Webers zu entfernen. Man nimmt gewöhnlich auf je 100 Pfd. Zeug 4 bis 5 Pfd. Aetzkali. Die Temperatur dieser Lösung beträgt 40 bis 50°. Das Zeug bleibt 24 Stunden lang darin.

2) Man löst 7 bis 20 Pfd. krystallisirte Soda in so viel Wasser, als erforderlich ist, um das Zeug stets darin bedeckt zu halten, und kocht einige Stunden lang. Diese wie alle übrigen Angaben beziehen sich stets auf 100 Pfd. Calico.

3) Man bereitet eine Emulsion von:

Einer Gallone*) Gallipoli-Oel,
$1\frac{1}{2}$ Gallonen weichem Schafmist,
4 Gallonen Sodalösung von spec. Gew. 1,040.

Man fügt dann so viel Wasser hinzu, daß das Ganze 22 Gallonen beträgt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist dann 1,020 bis 1,025.

Dieses Gemisch kommt in einen Bottich, in welchem eine Rührvorrichtung angebracht ist; man erhält es so lange darin in steter Bewegung, bis das Ganze eine völlig gleichförmige Masse bildet. Diese bildet dann das Weißbad und fließt durch Röhren in die Klotzmaschine.

Die Klotzmaschine ist im Wesentlichen derselbe Apparat, welcher schon unter Bleichen Bd. I. S. 1057 zum Stärken der Zeuge beschrieben ist; er besteht aus einem Trog, in welchem das Weißbad sich befindet, und darüber liegenden Walzen. Das Zeug passirt erst durch das Bad und gelangt dann zwischen die Walzen, wo das Ueberflüssige des Bades abgepreßt wird und wieder in den Trog zurückfließt. Wir werden später unter Kattundruckerei wieder darauf zurückkommen.

Je länger das Zeug in der Klotzmaschine bleibt, um so besser fällt nachher die Farbe aus. Man fährt mit dieser Behandlung wenigstens 14 Tage lang fort.

Der Schafmist giebt dem Zeuge eine grüne Farbe; man hat gefunden, daß er das Bleichen und die Reini-

*) Eine Gallone ist ein Maß, welches bei 15,5° C. gerade 10 engl. Pfd. destillirtes Wasser, also ungefähr 4 Maß hält.

gung außerordentlich befördert und die Zeit des Bleichens bedeutend abkürzt, namentlich wenn man das Zeug während der Behandlung im Weißbade manchmal auf den Rasen auslegt.

4) Bei gutem Wetter breitet man das Zeug, nachdem es nach 3) behandelt ist, an der Sonne auf dem Rasen aus, um es zu trocknen. In regnerischer Jahreszeit bringt man es dagegen in die Trockenräume oder Trockencanäle. — Die praktischen Einrichtungen der Trockenräume werden ebenfalls bei der Kattundruckerei beschrieben werden.

5) Das so getrocknete Zeug wird zum zweiten Male durch das Weißbad genommen und getrocknet. Derselbe Proceß wird zum dritten Male wiederholt.

6) Das Zeug wird in einer schwachen Lösung von Potasche von 1,0075 spec. Gew. bei einer Temperatur von 50° eingeweicht. Es wird darauf ausgerungen und nochmals getrocknet.

7) Man stellt ein zweites Weißbad dar, indem man

1 Gallone Gallipoli-Oel,
3 Gallonen Sodalösung von 1,040 spec. Gew.

mischt und mit Wasser bis zu 22 Gallonen verdünnt. Die Zeuge werden darin wie unter 3) behandelt und entweder auf dem Grase oder am Ofen getrocknet.

8) Der Proceß Nr. 7 wird dreimal wiederholt, nach jedem Durchgange durch die Klotzmaschine legt man das Zeug einige Stunden lang auf den Rasen und trocknet es dann am Ofen.

9) Das Zeug wird in eine Lösung von Potasche und Soda von 1,010 bis 1,0125 eingeweicht und darin bis auf 50° erwärmt. Man hängt es einige Stunden lang auf, um die Flüssigkeit ablaufen zu lassen, und trocknet es dann am Ofen. Diese Procedur ist das Entfetten oder Klarziehen, sie dient dazu, um alles überflüssige Oel zu entfernen.

10) Das Galliren. Man kocht 18 Pfd. Aleppo-Galläpfel 4 bis 5 Stunden lang in 25 Gallonen Wasser und fährt so lange fort zu kochen, bis das Volum der Flüssigkeit bis auf 20 Gallonen verdampft ist. Die Flüssigkeit wird dann durch ein Sieb gegossen, um die festen Bestandtheile der Gallen zu entfernen. In den letzten Jahren hat man häufig den sicilianischen Sumach statt der Galläpfel angewandt; man nimmt dann statt der 18 Pfd. Galläpfel 33 Pfd. Sumach. Einige Färber nehmen 9 Pfd. Galläpfel und 16 Pfd. Sumach.

Dieses Extract wird auf 25 bis 40° erwärmt und die Stoffe werden längere Zeit darin herumgenommen. Durch das Galliren erhält das Zeug eine gelbliche Farbe, welche die des Krapproths bedeutend erhöhet und schöner macht.

11) Der nächste Schritt, welcher geschehen muß, ist die Imprägnirung der Zeuge mit Thonerde oder das Alauniren. Dieses ist sehr wichtig, da die rothe Farbe des Krapps sonst nicht auf dem Zeuge befestigt würde, sondern beim Spülen wieder verschwände.

In England und Schottland wendet man den gewöhnlichen Alaun an, in manchen Gegenden des Continents gebraucht man dagegen essigsaure Thonerde oder ein Gemisch von dieser mit Alaun. Um die zum Alauniren dienende Flüssigkeit zu bereiten, stellt man eine Alaunlösung von 1,040 spec. Gew. dar und fügt so viel Potasche, Soda oder Kreide hinzu, als erforderlich ist, die Thonerde zu fällen. Das Zeug wird durch die trübe Flüssigkeit genommen und bleibt 24 Stunden lang darin liegen. Die Thonerde wird während der Zeit von dem Zeuge aufgesogen und verbindet sich mit der Faser.

12) Das so mit Thonerde verbundene Zeug wird am Ofen getrocknet und dann gewaschen.

13) Nach allen diesen Vorbereitungen ist das Zeug zum Färben fertig.

Man gebraucht je nach der Farbe, welche man dem Zeuge geben will, 1 bis 3 Gewichtstheile Krapp auf je 1 Th. Zeug. Man giebt das Zeug mit dem Krapp und dem kalten Wasser zusammen in den Kessel, erwärmt allmälig, so daß der Inhalt des Kessels nach und nach ins Sieden kommt, und läßt ihn dann 1 bis 2 Stunden lang kochen. Das Zeug wird fortwährend auf Walzen mittelst Kurbeln im Färbekessel herumbewegt.

Auf je 25 Pfund Zeug, die man gewöhnlich auf einmal färbt, fügt man eine Gallone Ochsenblut hinzu. Nach Thomson ist dieser Zusatz erforderlich, um eine schöne rothe Farbe zu erlangen, er glaubt sogar, daß der Farbstoff des Blutes mit in die Farbe übergeht, was sicher nicht der Fall ist. Andere behaupten dagegen, daß man ohne Blut eben so schöne Farben erlangen könne und daß der Gebrauch desselben höchst überflüssig sei.

14) Außer den rothen Farbstoffen des Krapps wird auch das Krappbraun beim Färben mit aufgenommen und auf der Faser fixirt, wodurch das Zeug eine unangenehme Farbe erhält. Das Krappbraun ist aber bei Weitem nicht so befestigt wie die rothen Farbstoffe, man schafft es daher durch das Aviviren fort. Man kocht das Zeug zu dem Zweck 12 bis 14 Stunden lang in einem Gemisch von 5 Pfd. krystallisirter Soda, 8 Pfd. Seife und 16 bis 18 Gallonen Weißbrühe, dem Rückstand von Nr. 9, welcher außer Soda noch eine bedeutende Menge Oel enthält, die er von dem Zeuge aufgenommen hat. Durch diese Abkochung verliert das Zeug schon zum größten Theile die nicht schöne Farbe, man hebt den Lüstre aber am vollkommensten durch die folgende Operation, das Rosiren.

15) Man bringt das Zeug mit 5 bis 6 Pfund Seife und 16 bis 18 Unzen Zinnsalz und der hinreichenden Menge Wasser in einen kugelförmigen Kessel, verschließt diesen mit seinem eisernen Deckel und kocht die Zeuge darin unter einem Drucke von zwei Atmosphären oder bei einer Temperatur von circa 120° C.

Der Kessel ist mit einem Sicherheitsventil und einer engen Röhre versehen. Der Hahn der letzteren wird geschlossen, sobald die Flüssigkeit eine Zeit lang gekocht hat und also alle Luft aus dem Kessel ausgetrieben ist. Man heizt dann, bis das Manometer einen Druck von zwei Atmosphären anzeigt, und öffnet den Hahn der eisernen Röhre dann so weit, daß der überflüssige Dampf entweicht, um den Druck stets auf zwei Atmosphären zu halten.

Das Zinnsalz hebt die Farbe der Zeuge bedeutend. Das Zinnoxydul verbindet sich dabei wahrscheinlich mit der Fettsäure der Seife, oxydirt sich höher zu

Zinnoxyd und geht so eine Vereinigung mit dem Farbstoff des Krapps ein.

16) Nach allen diesen Behandlungen breitet man das Zeug auf dem Grase aus und läßt es einige Tage lang von der Sonne bescheinen, wodurch die Schönheit der Farbe noch mehr entwickelt wird.

Die bedeutendsten Fabriken in Glasgow befolgen das in Obigem beschriebene Verfahren, man hat viele empirische Versuche gemacht, um die vielen und zeitraubenden Operationen abzukürzen, aber bis jetzt ohne Erfolg. Das ganze Gelingen des Färbens hängt von der richtigen Behandlung im Weißbade ab; will man diese abkürzen, so erhält man keine schöne Farbe.

Man behauptete, Zeug, welches mit Bleichkalk entfärbt ist, nähme keine schöne rothe Farbe an. Das Zeug nähme wahrscheinlich beim Bleichen eine gewisse Menge Kalk auf, welche die Oelseife zersetzt und sie so verhindert, sich mit dem Zeuge zu verbinden. Dagegen erhält man vollkommen gute Resultate, wenn das Zeug auf die alte Weise durch Kochen mit Sodalauge und Bleichen auf dem Rasen entfärbt worden ist. Wenn das Zeug aus dem Bleichkalkbade nicht, wie leider allgemein üblich, durch ein Sauerbad von verdünnter Schwefelsäure, sondern, was immer geschehen sollte, durch ein Sauerbad von verdünnter Salzsäure genommen und hiernach gut gespült wird, so lassen sich die durch Chlor gebleichten Zeuge eben so gut türkischroth färben wie die am Rasen gebleichten. Wie wenig übrigens die aufgenommene Kalkspur schaden kann, zeigt das gelungene Verfahren von Fries in Guebwiller, der den Stoff sogar mit Kalkmilch reinigt und dann mit Salzsäure spült.

Das Galliren dient namentlich dazu, die Thonerde auf dem Zeuge zu befestigen, da es keinen wesentlichen Einfluß auf die Farbe selbst hat und bei Anwendung essigsaurer Thonerde auch ganz weggelassen werden kann.

Französisches Verfahren. Die Methode der Türkischrothfärberei, welche in Frankreich befolgt wird, wird von Persoz folgendermaßen beschrieben:

1) Weißbad. Auf 1000 Kilo*) baumwollenes Zeug, welches vorher gewaschen und im Seifenbade gekocht ist, setze man das Weißbad folgendermaßen zusammen:

585—650 Kilo Oel,
1500 Liter Wasser,
10 Kilo Pottasche.

Die Ingredienzien werden in drei gleiche Theile gebracht und nach einander zusammengemischt und zum Weißbade verarbeitet. Der dritte Theil des Zeugs wird dann mit dem ersten Theile des Weißbades in die Klotzmaschine gebracht. Das Zeug wird darauf an einem kühlen Orte 24 Stunden lang auf einen Haufen gelegt und darauf bei einer Temperatur von 50° getrocknet.

Während der erste Theil trocknet, nimmt man den zweiten Theil des Zeuges in Angriff und behandelt ihn ebenso wie den ersten mit dem zweiten Drittel des Weißbades; wenn auch dieses so weit vorgeschritten ist, daß es zum Trocknen gebracht ist, fängt man mit dem dritten Theile des Zeuges und dem letzten Drittel des Bades dieselbe Operation an. Auf diese Weise geht der Proceß ohne Unterbrechung vorwärts; indem die erste Portion trocknet, liegt die zweite auf dem Haufen, während die dritte sich in der Klotzmaschine befindet.

Nach dem Trocknen kommen die Stoffe wieder ins Weißbad und machen denselben Gang nochmals durch. Sollte die Flüssigkeit dabei zu sehr abnehmen, so fügt man entweder etwas warmes Wasser oder etwas Weißbrühe hinzu. Dieselbe Behandlung in der Klotzmaschine, das Liegen und das Trocknen wird sieben bis acht Mal wiederholt, je nach der Menge des Oels, welches man auf dem Zeuge zu befestigen wünscht.

Der nächste Schritt in der Fabrikation ist das Entfetten; dies geschieht, indem man die Stoffe zwei Mal, jedes Mal 24 Stunden lang in einer Lösung von Potasche von 1,0075 spec. Gew. liegen läßt. Die Weißbrühe, welche dabei abfällt, wird beim Oelen wieder benutzt.

Das Galliren oder Beizen. Diese Operation wird zwei Mal vorgenommen, erstens vor dem ersten Passiren durch das Krappbad, zweitens nach der letzten Passage durch das Krappbad.

10 Kilo Galläpfel werden mehrere Male mit Wasser gut ausgekocht, bis alles Lösliche ausgezogen ist. Man fügt dann so viel Wasser hinzu, daß man im Ganzen 300 Liter Flüssigkeit hat, und löst darin 16 Kilo Alaun auf. Diese Flüssigkeit wird heiß in die Klotzmaschine gebracht und darin auf einer Temperatur von 70° erhalten, so lange als die Stoffe darin bleiben. Die Menge der Beize reicht für die Hälfte des Zeuges, also für 50 Kilo aus. Die Stoffe werden mit der Beize in der Klotzmaschine behandelt und dann zwei Tage lang bei einer Temperatur von 45° aufgehängt und darauf durch ein Kreidebad passirt.

In dem Zeuge ist eine große Menge Alaun enthalten, der nicht mit der Faser verbunden ist; um die Thonerde aus diesem abzuscheiden und sie auf dem Stoffe zu fixiren, wendet man die Kreidebäder an. Es ist dabei sehr wesentlich, daß die Stoffe ganz gleichmäßig darin eingetaucht seien, da sonst ein Verfließen der Alaunlösung nicht unmöglich wäre.

Das Färben wird mit je 10 Stück Zeug auf einmal vorgenommen, die Quantität des Krapps richtet sich dann jedes Mal nach der Breite und Länge der Stücke, man nimmt je sechs, sieben, acht bis neun Kilo auf ein Stück Zeug. Der Krapp wird dabei in zwei Hälften getheilt. Die Portion, welche zum ersten Färben dienen soll, wird mit 1500 bis 2000 Liter Wasser vermischt, das Zeug wird damit in den Kessel gebracht und langsam erwärmt. Man erhält das Bad drei Stunden lang lauwarm, läßt die Temperatur dann während zwei und drei Viertelstunden allmälig bis zum Siedpunkt steigen und erhält die Stoffe mit der Flüssigkeit dann noch eine Viertelstunde lang im Kochen. Nachdem die Stoffe aus dem Farbbade kommen, werden sie gewaschen, unter Mithülfe von Waschmaschinen, und werden dann getrocknet.

---

*) 50 Kilo = 10 Pfd. Zollvereinsgewicht = 107 Pfd. preuß., = 112 Pfd. Wien.,
1 Kilo = 1000 Grammes.
1 Liter = 1000 Grammes destillirtes Wasser = ungefähr 3 Seidel.

Zweites Galliren und Beizen. Nach dem ersten Färben kommen die Zeuge wieder in den alaunhaltigen Galläpfelabsud, werden getrocknet und durchs Kreidebad genommen, wie nach dem ersten Beizen.

Zweites Färben. Diese Operation wird gerade so ausgeführt wie die erste.

Aviviren. Das Aviviren und das folgende Rosiren geschieht im verschlossenen Kessel unter einem Druck von zwei Atmosphären. Der Kessel ist zu zwei Drittel mit Wasser gefüllt, dieses enthält:

6 Kilo Seife,
2,5 „ Potasche.

Man kocht acht Stunden lang.

Erstes Rosiren. Man fügt zu dem Wasser im Kessel:

7 Kilo Seife,
0,5 „ Zinnsalz.

Zweites Rosiren. Wiederholung der vorigen Operation.

Nach dem zweiten Rosiren, welches aber nur bei sehr lebhaftem Roth erforderlich ist, legt man die Stoffe eine Zeit lang auf den Rasen, um sie der Luft auszusetzen, und nimmt sie dann noch durch ein Kleienbad, wodurch die Farbe sehr gehoben wird.

Der eben beschriebene Proceß wird von manchen französischen Färbern etwas verändert. Man hat durch lange Erfahrung bemerkt, daß die Farbe besser ausfalle, wenn das Trocknen nicht zu rasch geschieht. Andere Färber legen die Stoffe während der Jahreszeit, welche nicht zum Trocknen geeignet ist, nicht auf den Rasen, sondern bringen sie in einen Trockenraum, der auf 35° erwärmt ist, und wenden sie darin von Zeit zu Zeit um, um eine örtliche Erhitzung zu vermeiden. Noch andere Färber wenden auch das Ochsenblut an und gebrauchen dann 20 Kilo davon auf je 50 Kilo Krapp.

Das folgende Verfahren wird mit gutem Erfolge von Herrn Fries in Guebwiller angewandt und ist von Persoz folgendermaßen beschrieben:

Die zu färbenden Stoffe werden in Kalkmilch gereinigt und nachdem sie durch ein Bad von Salzsäure von 1,0075 spec. Gew. passirt sind, im Waschrade gewaschen, darauf durch Sodalauge genommen, welche auf 400 Kilo Zeug 24 Kilo calcinirte Soda enthält, und endlich nochmals gewaschen und getrocknet.

Für die Behandlung von je 100 Stück Calico von je 60 Ellen Länge gebraucht Fries zwei große hölzerne Tröge, deren jeder 500 Liter Flüssigkeit faßt. In den einen Trog bringt man 450 Liter Wasser und 16 Kilo Potasche, in den anderen 86 Kilo Oel, welches im Winter gelinde erwärmt wird. Die alkalische Lauge wird dann nach und nach mit dem Oel vermischt und dabei stets kräftig umgerührt, um eine Emulsion zu bilden. Das Zeug wird darauf mit dem Weißbade zusammen in die Klotzmaschine gebracht. Wenn man sorgfältig arbeitet, so wird die Quantität der Emulsion für die 100 Stücke Zeug gerade ausreichend sein. Bei schönem Wetter kommt das Zeug darauf auf den Rasen, sonst legt man es 24 Stunden lang auf den Haufen oder trocknet es bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur. Nach dem Trocknen kommen die Stoffe zum zweiten Male mit einem ebenso dargestellten Weißbade in die Klotzmaschine, werden bei gutem Wetter wieder auf das Gras ausgelegt oder im geheizten Raume bei 40 bis 45° getrocknet.

Nachdem diese beiden Weißbäder gegeben sind, bringt man den Rest derselben mit Wasser zusammen, welches so viel Potasche gelöst enthält, daß es ein spec. Gew. 1,0075 hat, und nimmt die Stoffe noch fünf bis sechs Mal hindurch, legt sie aber jedes Mal einige Zeit lang auf den Rasen und trocknet vor jedem neuen Bade; die Temperatur läßt man allmälig von 40 auf 50° steigen und läßt die Stoffe das letzte Mal 18 bis 24 Stunden lang in einer Temperatur von 50° hängen.

Das Entfetten. Die Stoffe werden, so wie sie aus dem Trockenofen kommen, mit lauwarmem Wasser besprengt, um sie völlig zu durchnässen. Die Zeuge liegen dabei auf einem großen Haufen. Um die Berührung zu vermehren und das Anfeuchten gleichmäßiger zu machen, tritt darauf ein Arbeiter mit reinen Holzschuhen auf den Haufen und stößt die Stoffe mit den Füßen, bis man annehmen kann, daß das Ganze völlig gleichmäßig behandelt ist. Die Zeuge werden dann aufgerollt und dabei das Wasser möglichst ausgepreßt. Man sammelt Alles, was abfließt, um es als Weißbrühe zu benutzen. Nach dieser Operation bringt man das Zeug in Reinigungsmaschinen und wäscht es darin so lange, bis das Wasser vollkommen rein abfließt. Es wird darauf getrocknet, um später gallirt und gebeizt zu werden.

Das erste Galliren. Man kocht 25 Kilo Galläpfel vier Stunden lang in 200 Liter Wasser und läßt die Brühe absitzen. Die klare Flüssigkeit wird mit so viel Wasser verdünnt, daß das Ganze 500 Liter beträgt. Man löst darin auf:

50 Kilo eisenfreien Alaun und
5 „ Bleizucker.

Die Stoffe kommen mit der heißen Beize zusammen in die Klotzmaschine, ohne aber dabei einen zu starken Druck zu erhalten. Nach der Behandlung in der Klotzmaschine hängt man das Zeug drei Tage lang bei gelinder Wärme in der Trockenstube auf und passirt dann durch ein Kreidebad von 30° Wärme. Man bringt nie mehr als vier Stücke Zeug auf einmal ins Kreidebad und nimmt jedes vier Mal darin herum. Zu den ersten vier Stücken nimmt man zwei Kilo Kreide und fügt später auf je vier Stück nur noch ein Kilo hinzu. Nachdem man 24 Stück durch das Bad passirt hat, erneuert man es gänzlich und wirft den Rückstand weg. Aus dem Kreidebad kommen die Stoffe ins Waschrad und werden dort gründlich gereinigt.

Das erste Färben. Auf 8 Stück Zeug von je 60 Ellen Länge enthält das Farbbad

34 Kilo Palud-Krapp,
2 „ sicilianischen Sumach.

Die Temperatur des Krappbades wird so regulirt, daß es nach zwei und einer halben Stunde ins Kochen kommt, und wird eine halbe Stunde lang bei 100° erhalten, so daß die Gesammtdauer des Färbens drei Stunden beträgt. Die Zeuge werden nach dem ersten Farbbade gründlich gewaschen und auf dem Rasen getrocknet.

Das zweite Galliren und Alaunen. Bei dieser Operation wird ganz derselbe Vorgang wie beim ersten Galliren wiederholt. Die Beize ist ganz dieselbe, man darf nur keine zu hohe Temperatur anwenden; sie sollte nicht höher steigen, als daß man die Hand noch ohne Unbequemlichkeit darin halten kann. Die Stoffe werden darauf wieder drei Tage lang aufgehängt, durch das Kreidebad genommen und gewaschen.

Das zweite Färben wird gerade wie das erste ausgeführt, man läßt eine Waschung in fließendem Wasser darauf folgen.

Das Aviviren geschieht im geschlossenen Kessel mit 150 Liter Wasser, in dem folgende Substanzen gelöst sind:

8 Kilo Potasche,
2 „ weiße Seife.

Man bringt auf diese Quantitäten 10 Stücke gefärbtes Zeug in den Kessel, läßt sie fünf Stunden lang kochen und spült sie nach dem Herausnehmen in fließendem Wasser.

Das erste Rosiren wird in demselben Kessel mit ebenfalls 10 Stück Zeug vorgenommen, man gebraucht dazu:

150 Liter Wasser,
8 Kilo Seife,
1,5 „ Potasche,
0,5 „ Zinnsalz.

Die Flüssigkeit wird dabei fünf bis sechs Stunden lang gekocht

Zum zweiten Rosiren nimmt man auf dieselbe Menge Wasser und Zeug:

4 Kilo Seife,
0,45 „ Potasche,
0,45 „ Zinnsalz.

Nach fünfstündigem Kochen nimmt man die Zeuge aus dem Kessel und legt sie acht bis zehn Tage lang auf den Rasen; während der Zeit müssen sie aber wenigstens drei bis vier Mal täglich umgewendet werden. Endlich läßt man sie noch durch ein Säurebad passiren, wäscht dann aus und trocknet.

Seit langer Zeit haben sich schon die türkischroth gefärbten Zeuge, welche in der Schweiz dargestellt sind, einen glänzenden Namen erworben. Durch große Aufmerksamkeit und Intelligenz der dortigen Färber ist es der Schweiz möglich geworden, trotz mancherlei Schwierigkeiten und einer keineswegs günstigen Lage, Producte auf den Markt zu bringen, welche sowohl hinsichtlich ihrer Qualität, als auch hinsichtlich ihres Preises erfolgreich mit allen übrigen Ländern concurriren können. Dieser Erfolg läßt sich, nach Persoz, daher erklären, daß es den dortigen Färbern gelungen ist, eine große Ersparniß sowohl an Oel, als auch an Krapp herbeizuführen. Früher gebrauchte man wenigstens die Hälfte des Gewichts der Baumwolle an Oel, diese Menge ist jetzt auf weniger als ein Viertel beschränkt worden; die Quantität des Krapps betrug früher das Doppelte des Gewichts der Stoffe, während die meisten Färber jetzt nicht mehr als einen Theil Krapp auf einen Gewichtstheil Baumwolle anwenden.

Die Methode, welche man in der Schweiz befolgt, hat im Wesentlichen nichts Neues; ihr Vorzug besteht nur in einzelnen abgeänderten Manipulationen, die, wenn sie zusammengenommen werden, ein höchst zufriedenstellendes Resultat liefern. In Elberfeld arbeitet man auf dieselbe Weise wie in der Schweiz. Wir lassen hier eine Beschreibung der Methode folgen:

1) Das Weißbad wird gewöhnlich bei einer Temperatur von 27 bis 30° angewandt; es besteht im Wesentlichen aus denselben Substanzen, die man in Frankreich anwendet, unter Hinzufügung von gegohrenem Kuhmist.

Auf 200 Kilo Calico gebraucht man folgende Ingredienzien:

14 Kilo Oel,
25 Liter Potaschenlösung von 1,122 spec. Gew.
60 „ gegohrenen Kuhmist, der mit Harn zu einem Brei angerührt worden ist.

Der Kuhmist wird mit 200 Liter Wasser von 36 bis 38° vermischt und das Oel hinzugefügt; das Ganze wird gut umgerührt und dann in eine Emulsion verwandelt, indem man allmälig 20 Liter der Potaschenlösung hinzugiebt. Die Temperatur des Weißbades wird auf 30° erhöht, dann werden die Stoffe damit in der Klotzmaschine behandelt. Nach dieser Operation legt man das Zeug in losen Falten in einen Trog und läßt es darin ungefähr 18 bis 24 Stunden lang. Während der Zeit geräth der Mist in immer lebhaftere Gährung, organisirte Wesen fangen dabei an sich zu entwickeln, dieses geht häufig so weit, daß das ganze Zeug mit Myriaden von kleinen Würmern bedeckt ist. Die Stoffe werden darauf an der Luft getrocknet oder in einem Trockenraum 8 bis 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 66° aufgehängt.

Nach dem ersten Bade giebt man den Stoffen ein zweites, drittes, viertes, wobei man stets dieselben Quantitäten wie oben gebraucht und die Portion, welche von einem Bade überbleibt, stets mit zu dem neuen fügt, so daß man nach dem vierten Bade im Ganzen

56 Kilo Oel,
200 Liter Potaschenlösung,
240 „ Kuhmist

gebraucht hat. Nach jedem Bade hängt man die Stoffe erst an die Luft und bringt sie darauf in den Trockenapparat bei einer Temperatur von 65°.

Auf diese Bäder folgen nochmals vier Bäder, die aber mit der Weißbrühe gemacht werden; man fügt nur so viel Wasser hinzu, als erforderlich ist, um eine hinreichende Menge Flüssigkeit zu haben.

Das Entfetten geschieht nach der Methode von Fries.

Das Galliren wird hier von dem Alauniren getrennt. Man kocht die folgenden Substanzen mit 200 Liter Wasser eine Stunde lang:

7 Kilo Galläpfel,
6 „ sicilianischen Sumach.

Die Brühe wird durch ein Sieb gegeben, um alle holzigen Substanzen zurück zu behalten, das Klare auf 45° erhitzt, in die Klotzmaschine gegeben und die Stoffe durchpassirt; sie werden darauf an die Luft gehängt und bei einer Temperatur von 50° getrocknet.

Man gallirt zum zweiten Male auf dieselbe Weise, mit Hinweglassung des Sumachs.

Das Alauniren geschieht mit

225 Liter Wasser von 45°,
21 Kilo Alaun,
35 „ Potasche.

Die Stoffe werden durch dieses Bad genommen, ausgerungen, aufgehäuft und so sechs Stunden lang liegen gelassen, sie kommen darauf in einen Trockenraum von 27°. Der Raum wird in den ersten 24 Stunden völlig verschlossen gehalten, nach dieser Zeit öffnet man die Ventilationsvorrichtungen und läßt drei Tage lang frische Luft durchströmen, darauf erhöhet man die Temperatur auf 47°.

Die letzte Operation des Alaunirens ist das Kreidebad, die Stoffe erhalten dort auf je 20 Kilo Zeug 2 Kilo Kreide; die Temperatur der Bäder ist 45°. Nach dem Waschen und Trocknen sind die Zeuge dann zum Färben hinreichend vorbereitet.

Das Färben geschieht in einer Operation. Man nimmt auf 20 Kilo Zeug

20—30 Kilo Palud-Krapp,
2,5 „ Sumach,
17 „ Ochsenblut.

Die Temperatur des Farbbades wird während zwei und einer halben Stunde allmälig gesteigert und dann eine halbe Stunde lang auf dem Siedpunkte erhalten; die Stücke werden dann gespült und einem zweimaligen Aviviren unterworfen; dies geschieht im geschlossenen Kessel, wobei das Kochen jedesmal sechs Stunden lang unterhalten wird.

Das erste Mal nimmt man

5 Kilo Seife,
3 „ Potasche und
2 „ Zinnsalz.

Das zweite Mal gebraucht man

5 Kilo Seife,
2 „ Zinnsalz,
0,15 „ Salpetersäure.

Nach dem Aviviren legt man die Stoffe zwei oder drei Tage lang auf den Rasen und passirt sie dann durch ein kochendes Kleienbad.

Türkischrothfärberei mit Anwendung der Salpetersäure. Bei dem eben beschriebenen Verfahren wird eine geringe Menge Salpetersäure beim Aviviren gebraucht, in dem folgenden tritt sie in weit größeren Quantitäten auf und scheint dabei die Oxydation der Oele, welche sonst auf Kosten der Luft geschieht, zu befördern. Die Methode ist von Gastard eingeführt und wird von ihm mit dem günstigsten Erfolge ausgebeutet; die näheren Details wurden Persoz folgendermaßen von ihm mitgetheilt:

Entschlichten und Reinigen der Stoffe. Man läßt die Zeuge 24 Stunden lang in Wasser bei einer Temperatur von 25° einweichen und spült sie dann gut darin aus. Sie werden darauf vier Stunden lang mit 300 Liter Weißbrühe und der hinreichenden Menge Wasser gekocht, bleiben über Nacht in der warmen Flüssigkeit liegen und werden am folgenden Tage nochmals gekocht, zweimal im Wasser gespült und getrocknet.

Auf 60 Stück Zeug, welche 106 bis 110 Kilo wiegen, präparirt man folgendes Weißbad:

3 Kilo Olivenöl,
12 „ Schaf- oder Kuhkoth.

Das Weißbad. Mit obigen Substanzen vermischt man so viel Potaschenlösung von 1,027 spec. Gew., als erforderlich ist, um eine gute Emulsion zu bilden, deren Quantität hinreichend ist, die Stoffe damit zu imprägniren. Die Stoffe kommen mit diesem Weißbade in die Klotzmaschine und werden, wenn das Wetter es erlaubt, an der Sonne, sonst im warmen Zimmer getrocknet. Wenn sie beinahe trocken sind, kommen sie in den Trockenofen und werden dort einer Temperatur von 65 bis 70° ausgesetzt; von dort werden sie durch verdünnte Salpetersäure von 1,006 spec. Gew. passirt und im Schatten getrocknet. Man darf die mit Salpetersäure getränkten Zeuge nie in den Trockenofen, ja kaum in die Sonne bringen, da sie sonst entweder verbrannt oder doch zerstört werden würden.

Darauf erhalten sie:

1) Ein zweites Weißbad von derselben Zusammensetzung wie das erste, werden der Luft ausgesetzt und kommen in den Trockenofen.

2) Eine zweite Passage durch Salpetersäure von 1,006 spec. Gew. und werden an der Luft im Schatten getrocknet.

3) Ein drittes Weißbad, mit Lüften und Trocknen bei 65 bis 70°.

4) Eine dritte Passage durch Salpetersäure von 1,009 spec. Gew. mit Trocknen im Schatten.

5) Ein viertes Weißbad, Lüften und Trocknen bei 65 bis 70°.

6) Eine vierte Passage durch Salpetersäure und Trocknen im Schatten.

Bei den beiden letzten Weißbädern kann man den Kuhkoth weglassen.

Das Entfetten. Nach allen diesen Operationen werden die Stoffe durch eine Potaschenlösung von 1,030 spec. Gew. passirt, werden ausgerungen, wobei man die Weißbrühe sammelt, an der Luft getrocknet, zwei Stunden lang in Wasser eingeweicht und darauf zweimal in frischem Wasser gespült und getrocknet.

Das Galliren geschieht in zwei Operationen. Das erste Mal giebt man eine klare Brühe von 15 Kilo sicilianischem Sumach, das zweite Mal eine Brühe von derselben Menge Aleppo-Gallen.

Die Flüssigkeiten werden in beiden Operationen in heißem Zustande angewandt. Die Stoffe werden jedesmal getrocknet.

Das erste Alauniren. In einer hinreichenden Menge Wasser löse man:

12,5 Kilo Alaun,
0,75 „ Bleizucker,
20 Liter Potaschenlösung von 1,027 spec. Gew.

Die Lösung muß nach dem Absetzen des schwefelsauren Bleies ein spec. Gew. von 1,027 haben. Die Stoffe werden damit durch die Klotzmaschine passirt und dann 15 bis 18 Stunden lang auf einen Haufen gelegt, werden dann getrocknet, darauf 2 Stunden lang in Wasser eingeweicht und endlich 2 Mal in fließendem Wasser gespült.

Das erste Färben. Man färbt nie mehr als den sechsten Theil der Zeuge auf einmal, man nimmt daher auf je 10 Stück:

17,5 Kilo Krapp,
10—12 Liter Ochsenblut,
2—3,5 Kilo Sumach.

Die Dauer des Färbens beträgt durchschnittlich 3 Stunden, die Flüssigkeit wird dabei ganz allmälig bis auf den Siedpunkt gebracht. Nach dem Farbbade werden die Zeuge gründlich gewaschen und getrocknet.

Das zweite Alauniren geschieht auf dieselbe Weise wie das erste, mit Ausnahme, daß die Stoffe nach dem Trocknen durch ein mit Kreide vermischtes Kuhkothbad von 40° genommen und dann gespült werden.

Das zweite Färben geschieht wie das erste.

Das Aviviren oder Schönen. Auf 30 Stück oder 53 bis 55 Kilo nimmt man:

5—6 Kilo Potasche,
30—35 Liter Weißbrühe,

bringt dieses mit der hinreichenden Menge Wasser in den verschließbaren Kessel, kocht 4 bis 5 Stunden bei einem Druck von 2 Atmosphären und läßt die Stoffe in dem Kessel bis zum folgenden Tage liegen; sie werden darauf herausgenommen, gewaschen und auf den Grasplatz gelegt, wo sie 4 bis 5 Tage bleiben, je nachdem sich die Farbe entwickelt.

Das Rosiren. Mit der hinreichenden Menge Wasser giebt man ein Liter Kleiendecoct in den Kessel; sobald das Wasser ins Sieden gekommen ist, fügt man 7,5 Kilo Marseiller Seife und nach und nach eine Lösung von 0,5 Kilo Zinnsalz, welche mit 250 Gramm Salzsäure und 100 Gramm Salpetersäure vermischt ist, hinzu. Die vorher angefeuchteten Stoffe kommen dann in die kochende Flüssigkeit, deren Temperatur eine Stunde lang auf 100° erhalten wird, worauf man das Feuer entfernt und das Ganze bis zum folgenden Tage stehen läßt.

Die Zeuge kommen endlich noch nach dem Waschen auf den Grasplatz und werden darauf getrocknet.

Ein großer Vorzug dieser Methode besteht darin, daß bedeutend an Oel gespart wird, indem man auf 106 bis 110 Kilo Zeug nur 15 Kilo Oel gebraucht.

Violette Farben nach der Türkischrothmethode. Indem man statt des Alauns eine Eisenbeize nach dem Oelen der Stoffe anwendet, erhält man eine schöne violette Farbe von lebhaftem Glanz. Um gute Resultate zu erhalten, scheint die Anwendung des Kuhkothes unbedingt nothwendig zu sein. Das Eisensalz muß im höchsten Grade der Orydation, also als Orydsalz vorhanden sein, man gebraucht gewöhnlich den durch Salpetersäure orydirten Eisenvitriol. Persoz theilt aus eigener Erfahrung mit, daß man sehr schöne violette Farben erhalte, wenn man die geölten Zeuge mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd beize. Dieses Eisensalz stellt er durch schwaches Rösten des Eisenvitriols dar, mischt es mit 7 bis 8 Procent Salmiak und stellt dann eine Lösung von 1,02 spec. Gew. damit dar. Nach diesem Bade passirt man die getrockneten Zeuge durch eine Lösung von arsensaurem Kali oder Natron und durch Kalkwasser, um das Eisenoxyd zu fixiren.

Die Türkischrothfärberei ist ein zu wichtiger Proceß, als daß man ihn übergehen könnte, ohne ihm eine nähere Besprechung zu widmen, als die bloße Beschreibung der praktischen Verfahrungsarten bietet. Eine der wichtigsten Autoritäten auf diesem Gebiete ist Persoz; wir können daher nichts Besseres thun, als hier einen Auszug aus seinen Mittheilungen geben.

Das Weißbad bezweckt nicht dem Zeuge einen Ueberzug von Oel zu geben oder es mit Fett zu tränken, denn jeder Fettflecken, welcher auf das Zeug kommt, verhindert die Aufnahme der Farbe und macht eine Verbindung der Faser mit der Thonerdebeize unmöglich. Die Eigenschaften des Oels müssen daher durch den Einfluß der Alkalien unter Mitwirkung von Wasser, Wärme, Luft und Licht wesentlich verändert werden. Es findet auch nicht, wie Einige behaupten, eine einfache Seifenbildung Statt, denn wenn dieses wäre, so würde es hinreichen, die Stoffe mit Seifenlösung zu behandeln und die Zeuge damit zu tränken, um ihnen nachher die schöne rothe Farbe im Krappbade geben zu können. Dieses ist aber durchaus nicht der Fall, denn die Operation des Färbens gelingt nie besser, als wenn man eine Emulsion von dem Oele mit kohlensauren oder selbst doppelt kohlensauren Alkalien macht. Diese, namentlich die letzteren, haben bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Wirkung auf die Oele und können sie daher durchaus nicht verseifen. Man muß die Ursachen daher in einer anderen Richtung suchen.

Bei der Auswahl der Oele ist es sehr wesentlich, daß man sich stets eines sogenannten nicht trocknenden fetten Oels bedient, während die Oele, welche an der Luft einen Firniß bilden, trocknen, wie z. B. das Leinöl, völlig unbrauchbar sind. In England gebraucht man gewöhnlich das Gallipoli-Baumöl, in Frankreich und Deutschland das Baumöl der Provence und aus dem nördlichen Italien. Man hat eine besondere Art Baumöl, die im Handel unter dem Namen Huile tournante vorkommt; bei der Gewinnung desselben werden die Oliven vor dem Auspressen erst mit kochendem Wasser behandelt. Das Oel bekommt zwar dadurch die Eigenschaft, sehr leicht ranzig zu werden, es hat aber eben deshalb den Vorzug, daß es mit Potaschenlösung sehr leicht eine Emulsion bildet. In Kasan, wo ebenfalls ein schönes Türkischroth gefärbt wird, bedient man sich des Fischthrans (der doch wohl den Uebergang zu den trocknenden Oelen bildet).

Nach der Behandlung in der Weißbrühe, welche also aus Oel, kohlensauren Alkalien und animalischen Substanzen besteht, werden die Stoffe getrocknet, wie schon mehrfach angeführt ist, und zwar entweder an der Sonne oder im geheizten Raume.

Während der Trocknung erleiden die Fette eine solche Zersetzung, welche sie in schwachen alkalischen Flüssigkeiten unlöslich macht und welche sie auf der vegetabilischen Faser befestigt. Da diese Zersetzung aber fast nur auf der, der Luft ausgesetzten Oberfläche des Ueberzuges stattfindet und da die so verwandelte Masse leicht wieder von der Faser abbröckelt, so bringt man stets nur sehr wenig von der Emulsion auf das Zeug und wiederholt dieselbe Behandlung, wenn der erste Ueberzug so fest haftet, daß er nicht mehr zu entfernen ist.

Auf diese Weise sammelt man eine hinreichende Menge Oel, im modificirten Zustande, in mehreren Operationen im Gewebe an.

Die Temperatur der Luft, die Jahreszeit und die Qualität des Oels müssen die Anzahl der Passagen durch das Weißbad reguliren. Früher nahm man die Stoffe 8 bis 14 Mal durch das Bad, in neuerer Zeit hat man diese Operation aber bei Weitem verkürzt.

Die Sonnenwärme und das Wetter äußern einen bedeutenden Einfluß auf die Stoffe, wenn man sie in freier Luft trocknet. Im Herbst, im Winter und im Frühling hat man weit mehr Schwierigkeit, die Oele zu modificiren und zu befestigen, als im Sommer. Bei der Trocknung in geheizten Räumen treten ebenfalls bedeutende Verschiedenheiten ein; wenn man nicht die richtige Temperatur einhält, diese niedriger, als vorgeschrieben, werden läßt, oder sie übersteigt, so wird man nie gleiche Resultate erzielen.

Die Modification, welche die Fette in Berührung mit den Geweben unter dem Einflusse der Alkalien, der Luft, der Feuchtigkeit und der Wärme erleiden, mit einem Worte, der Grund der Wirkung des Weißbades ist noch nicht hinreichend erforscht. Persoz bemerkt, es gebe wohl keine Aufgabe, deren Lösung jeden praktischen Chemiker mehr interessire, als diese und dem, welchem sie glücke, könne ein praktischer, gewinnbringender Erfolg nicht entgehen. Weißberger, ein Schüler Persoz's, fand, daß man den geölten Stoffen durch Behandlung mit Terpentinöl oder Aceton eine eigenthümliche Substanz entziehen könne; indem er dieses ausführte und das Lösungsmittel im Wasserbade verdampfte, erhielt er als Rückstand eine schmierige Flüssigkeit von fettähnlichem Ansehen, welche sich in einen festen und einen flüssigen Körper theilte und sich lange Zeit unverändert aufbewahren ließ. Weißberger fand, daß das Zeug in dem Verhältniß, als man ihm diesen Stoff entzog, die Eigenschaft, im Krappbade roth gefärbt zu werden, verlor. Um zu erforschen, ob diese Substanz noch die wesentlichen Eigenschaften des fetten Oels, aus welchem sie entstanden war, besäße, verseifte er eine Quantität derselben mit Aetzkali, er konnte aber dabei kein Glycerin entdecken und mußte also schließen, daß dieses auf irgend eine Weise verschwunden sei. Endlich bewies er aber, und Persoz bestätigte dieses durch mehrere Experimente, daß man diese Substanz nur Geweben zu appliciren brauche, um dann mit Krapp die schönsten und dauerhaftesten Farben zu erhalten. Wenn es je gelingen sollte, diese Substanzen direct darzustellen, so werden die weitläufigen Operationen des Gallirens und Alaunirens (wahrscheinlicher die des Oelens und Kuhkothens) vollkommen überflüssig werden. Diese Beobachtung, welche anfangs eigenthümlich erscheint, wird durch eine Untersuchung von Chevreul bestätigt. Dieser analysirte mehrere Sorten türkischroth gefärbtes Zeug und entdeckte darin nur geringe Spuren von Thonerde, obgleich eine bedeutende Menge davon beim Alauniren angewandt wird; diese geht also nicht mit in die Farbe ein, oder wird ihr später beim Rosiren vielleicht wieder entzogen. (Sie vermittelt nur provisorisch die Fixirung des Farbstoffs und wird später ganz oder größtentheils durch Zinnsesquioxyd [Zinnoxydoxydul] ersetzt.)

Das Verschwinden des Glycerins kann nur durch eine Oxydation oder Vergährung desselben erklärt werden; die erstere würde auf Kosten der Luft und Feuchtigkeit, die letztere vielleicht durch den Einfluß der stickstoffhaltigen organischen Substanzen der Excremente bewirkt werden. Außerdem können die phosphorsauren Salze derselben, welche stets in den animalischen Substanzen enthalten sind, eine bedeutende Rolle bei der Türkischrothfärberei spielen.

Der Zweck des Entfettens, welches auf das Weißbad folgt, besteht darin, die Antheile des nicht veränderten Oels oder auch die Theile des veränderten, welche nur lose an der Faser haften, zu entfernen, da diese sonst später als Reservage wirken würden. Die Alaunbeize, welche auf die Oelbeize folgt, könnte sich dann nicht mit der Faser verbinden, da die öligen Theile es verhindern würden.

Die Veränderung und die Befestigung der Fettsubstanz geht desto besser vor sich, je länger das Zeug, mit der feuchten Composition imprägnirt, der Luft ausgesetzt ist, wobei man es jedoch vor dem Einflusse des Regens und der zu starken Wirkung der Sonnenstrahlen zu schützen hat; ebenso muß man beim Ofentrocknen die Temperatur nie eine gewisse Grenze überschreiten lassen. Die Absorption des Fettes scheint nur an der Oberfläche der Faser vor sich zu gehen, denn wenn man ein Stück gefärbtes Zeug von der schönsten rothen Farbe quer durchschneidet, so wird man stets finden, daß das Innere des Gewebes blaß ist, während die Oberfläche die glänzendste satteste Farbe hat. Dies beweist deutlich genug, daß die Oelpräparation und die Thonerdebeize nicht bis ins Innere des Zeuges eindringen können. Die Application der Farbe auf der Oberfläche der Fasern giebt ihr einen eigenen klaren und glänzenden Ton, der durch die farblosen oder sehr wenig gefärbten Theile durchsichtig und scheinend gemacht wird.

Bei den geölten Zeugen muß man namentlich darauf Acht haben, daß nicht eine zu lebhafte Oxydation oder gar eine Selbstentzündung der Stoffe eintrete; durch erstere würden die Gewebe mehr oder weniger beschädigt werden, durch letztere könnte eine völlige Zerstörung des ganzen Etablissements bewirkt werden, was leider schon mehrere Male geschehen ist.

Die zu rasche Oxydation, welche oft von Selbstentzündung begleitet ist, rührt entweder daher, daß man zu viel Oel oder zu wenig Potasche angewandt hat. Durch den Einfluß zu großer Hitze geht dann die Oxydation manchmal so rasch vor sich, daß die Stoffe sich entzünden. Diese Zufälle ereignen sich namentlich dann leicht, wenn man unzweckmäßiger Weise ein trocknendes Oel angewandt hatte. Man hat es früher häufig versucht, dieses zu gebrauchen, jetzt ist man aber gänzlich davon abgekommen, weil die Anwendung desselben stets von gefährlichen Folgen begleitet ist und überhaupt wenig leistet.

Die thierischen Excremente enthalten auch kohlensaure Salze, welche vielleicht einigen Einfluß bei der Bereitung des Weißbades haben mögen. Bestimmte Erklärungen für die Wirkung dieser animalischen Substanzen zu geben, ist nicht möglich, da wir einestheils ihre Zusammensetzung zuwenig kennen und da wir überhaupt über die ganzen Eigenschaften des Weißbades noch zu

wenig Kenntniß haben. Manche schreiben den Gährung erregenden Substanzen viel Wichtigkeit zu. Persoz hielt es für wahrscheinlich, daß der Kuhkoth durch seinen Gehalt an Fett wirken möge und daß die Nahrung, welche die Kühe erhalten, ebenfalls einen großen Einfluß auf das Gelingen und die Beschaffenheit des Weißbades haben möge.

So viel über das Oelen der Stoffe, welches den Hauptunterschied zwischen dem gewöhnlichen und dem Türkischrothfärben ausmacht. Der Punkt, welchem wir hier unsere Aufmerksamkeit zuwenden müssen, ist die Application der unorganischen Beize. Die Stoffe werden nach der Behandlung im Weißbade entfettet, dann vollkommen gereinigt und darauf gleichmäßig mit anorganischer Beize überzogen. Für rothe Farben gebraucht man Alaun oder essigsaure Thonerde, für violette das salpeter-schwefelsaure Eisenoxyd. Die beiden Thonerdeverbindungen wirken nicht mit derselben Gleichmäßigkeit, denn die essigsaure Thonerde zersetzt sich sehr leicht und schlägt ihren Gehalt an Erde leicht in unlöslichem Zustande nieder; während die Verwandtschaft der Thonerde zu der mit dem veränderten Oele bedeckten Faser sehr groß sein mag, so ist sie doch nicht hinreichend, die vollständige Zersetzung des Alauns zu bewerkstelligen und die Basis desselben auf dem Zeuge niederzuschlagen, ohne daß die Säure, mit welcher die Basis verbunden ist, durch einen anderen Körper gesättigt wird. Daher werden die Färber, welche mit essigsaurer Thonerde arbeiten, ihre Stoffe nur mit der Beize durch die Klotzmaschine gehen zu lassen brauchen, während die, welche Alaun anwenden, noch eine andere Substanz anwenden müssen, welche die Thonerde auf der Faser befestigt. Diese nehmen das Galliren zu Hülfe, wodurch die Thonerde dauerhaft befestigt wird. Daniel Köchlin, welcher vergleichende Versuche anstellte, fand, daß man keinen Vortheil davon habe, die Stoffe zu galliren, wenn man mit essigsaurer Thonerde arbeitet; der einzige Unterschied, welcher zwischen gallirten und nur mit essigsaurer Thonerde behandelten Stoffen stattfinde, bestehe darin, daß die Farbe etwas mehr Solidität erhalte, wenn man außer der essigsauren Beize auch gallire, namentlich wenn die Stoffe später durch Chlorkalkbäder passirt werden müssen, wie es bei manchen Operationen des Zeugdrucks erforderlich ist. Nach dem Galliren und Alauniren passirt man die Stoffe durch ein Kreidebad, wodurch die Säure des Alauns an Kalk gebunden wird, während sich ein basisches Salz, dem kubischen Alaun entsprechend, bildet, welches sich leicht zersetzt und seine Thonerde an die Faser abgiebt.

Der darauf folgende Proceß ist das Färben. Dieses wird nicht in allen Etablissements auf dieselbe Weise ausgeführt. In manchen geschieht es in einer, in anderen in zwei Operationen. Das erste Färben nennt man das Vorfärben, in Frankreich Retirage, und das zweite das Ausfärben, Boullissage. Die Quantitäten des Krapps variiren dabei von gleichen Theilen Zeug und Krapp bis auf doppelt so viel Farbstoff. Manche fügen auch noch dem Farbbade Kreide zu. Es ist nach Persoz unmöglich, schöne rothe Töne, welche nicht in Violett übergehen, ohne Zusatz von Kreide zu erhalten. Außer der Kreide wendet man manchmal noch eine gewisse Menge Sumach im Farbbade an und will dadurch eine Ersparniß an Krapp erzielt haben. Es geht wirklich aus den Versuchen von J. M. Haußmann hervor, daß ein Zusatz von Sumach oder Gallen zu dem Krappbade wesentlich dazu beitrage, einen weit größeren Betrag an Farbe zu entwickeln, als ohne diese Substanzen möglich wäre. E. Schwartz bestätigt dieses vollkommen; er fand aber, daß die so gewonnene Farbe nicht gut auf dem Zeuge befestigt sei und leichter zerstört werde, als die andere, namentlich wenn die Stoffe später durch das Chlorkalkbad genommen werden.

Außer diesen Ingredienzien giebt man noch Ochsenblut und in manchen Etablissements auch Leim zu dem Farbbade. Die Wirkung dieser Substanzen ist nicht zu erklären, namentlich da der Leim bei seinem Zusammentreffen mit dem Gerbstoff des Sumachs diesen augenblicklich fällt, ehe er sich mit der Faser hat verbinden können. Es wäre möglich, daß er indessen dazu dient, den Theil des Gerbstoffs, welcher durch das vorhergehende Galliren auf der Faser haftet, darauf noch mehr zu befestigen.

In manchen Färbereien heizt man die Krappbäder auf offenem Feuer, in anderen durch einströmenden Dampf. Da die Bäder während langer Zeit im Kochen gehalten werden müssen, wodurch sich auf diese Weise viel Wasser condensiren und so das Bad zu sehr schwächen würde, so thut man am besten, eine entweder zickzackförmig oder schlangenförmig gebogene Röhre in den Kessel zu legen, so die Erhitzung zu bewirken und zu gleicher Zeit das destillirte Wasser zu gewinnen.

Das Aviviren und Rosiren bildet den Schluß der Operationen; wir wollen zuerst die dazu dienenden Substanzen und dann die Apparate näher betrachten.

Das Aviviren des Türkischroths unterscheidet sich wesentlich von dem des gewöhnlichen Roths, insofern beim gewöhnlichen Roth diese Operation namentlich eine Incorporation der Fettsäuren der Seife bezweckt, welche in den Lack einziehen und so einen Bestandtheil der Farbe ausmachen, um ihr einen schönen Glanz und Lüstre zu ertheilen, während beim Türkischroth die Zeuge schon mit Fettsubstanz durchdrungen sind. Das Aviviren bezweckt hier namentlich den Ueberschuß der Fettsubstanz zu entfernen, wodurch die Farben einen weit schöneren Glanz erhalten. Durch das Rosiren wird dem Stoffe ein Theil der Thonerde oder fast die ganze Menge derselben entzogen und durch Zinnoxyd vertreten; dieses giebt mit dem Krapp einen Lack von weit schönerem Lüstre als der des Thonerdelacks, wodurch sich die türkischroth gefärbten Zeuge so vortheilhaft von dem gewöhnlichen Roth, welches stets etwas in das Amaranthrothe neigt, unterscheiden.

Die Substanzen, welche zum Aviviren und Rosiren dienen, sind Potasche, Seife und Zinnsalz. Die Potasche und Seife kommen beim Aviviren allein in Betracht. Beim Rosiren fügt man ihnen noch das Zinnsalz hinzu. Der Zweck und die Wirkung dieser Substanzen ist leicht verständlich, die Seife und die Potasche bewirken die Lösung des Ueberschusses der Fettsubstanz und nehmen zu gleicher Zeit einen ziemlich bedeutenden Antheil Farbstoff, welcher nicht gehörig fixirt war, mit fort; dieser

bleibt in dem Avivirbade gelöst. Das Zinnsalz wird zersetzt unter Abscheidung von Zinnoxydul, welches einen Theil der Thonerde deplacirt, oxydirt wird und dem Roth einen feurigen Schein ertheilt.

Persoz führt an, man könne die Seife beim Aviviren entbehren und sie durch Potasche unter einem Druck von einer halben Atmosphäre vertreten lassen. Die Potasche beschädigt das Zeug nicht und liefert sehr schöne Farben. Man könnte sich auch vielleicht einer Beobachtung von E. Schwartz bedienen, die darin bestand, daß ein Stück türkischrothes Zeug, welches gerade aus dem Krappbade kommt, mit concentrirter Chlorkalklösung behandelt, eine orange Farbe annimmt; wenn diese Lösung aber durch kohlensaures Natron in unterchlorigsaures Natron verwandelt werde, so soll die Krappfarbe so schön roth werden, als wenn man sie mit Seife avivirt habe.

Wenn die Stoffe nach dem Aviviren eine rosenrothe Farbe annehmen, so hat man den Beweis, daß das Zeug nicht hinlänglich mit Oel getränkt gewesen ist, oder daß das Oel nicht die richtige Beschaffenheit gehabt hat, oder daß die Weißbäder nicht richtig behandelt, oder endlich, daß das Trocknen nicht bei der richtigen Temperatur geschehen sei.

Der Apparat zum Aviviren besteht, wie oben angegeben ist, in einem eisernen, verschließbaren Kessel von verschiedenen Dimensionen, in denen das geölte und gefärbte Zeug mit den obigen Substanzen unter einem gewissen Drucke eine bestimmte Zeit lang gekocht wird.

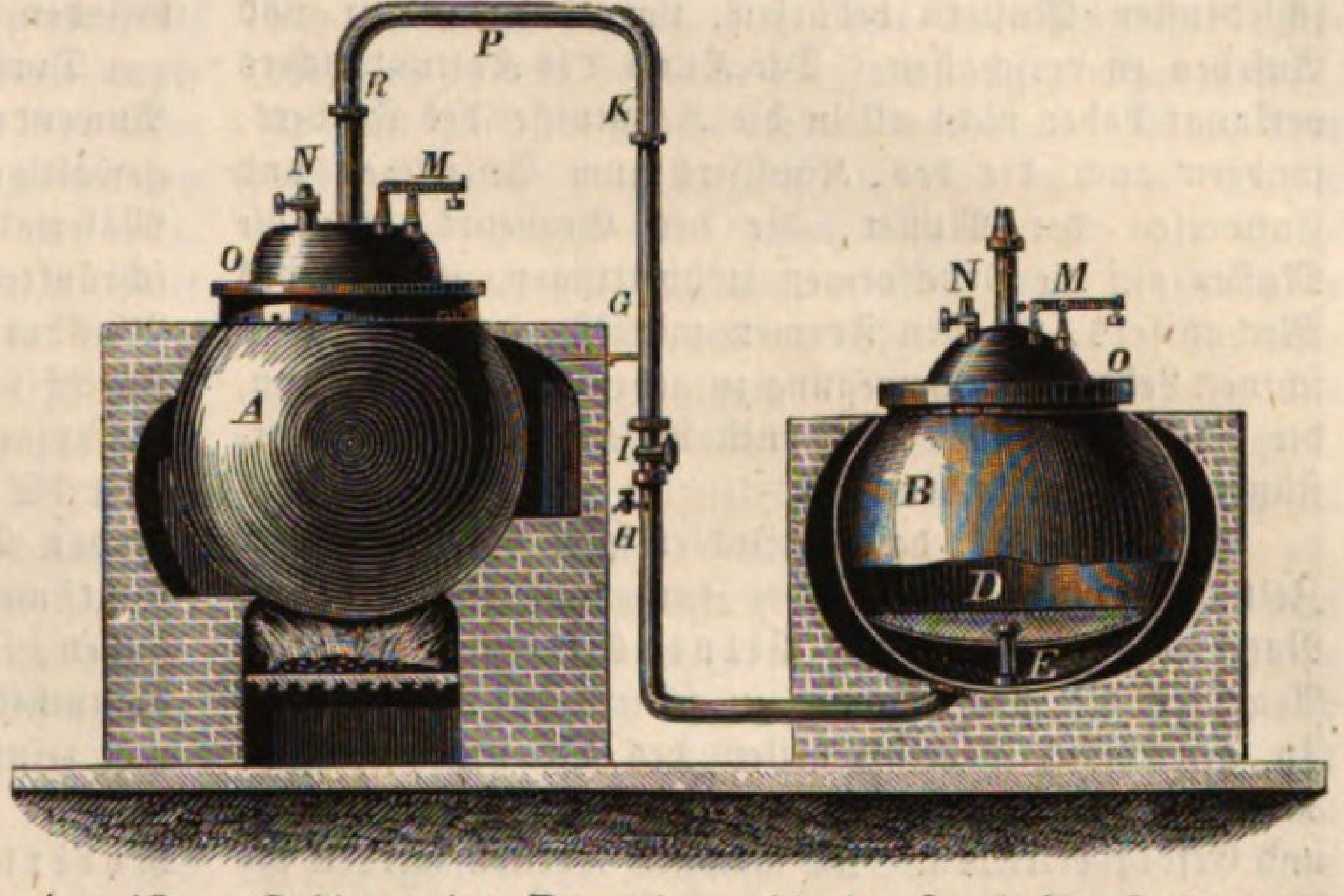
Um den Verlust an Dampf, welcher bei dem gewöhnlichen Kessel nicht zu vermeiden ist, zu Gute zu machen, hat Schwartz ein neues Arrangement des Apparats vorgeschlagen. Dieses ist in Fig. 592 dargestellt. Neben dem gewöhnlichen Kessel A ist ein zweiter B aufgestellt, welcher mit dem ersten durch die gebogene Röhre P verbunden ist. Das Rohr ist mit einem Hahne I versehen, mittelst welchem man den Zustrom des Dampfes und dadurch den Druck reguliren kann. In dem zweiten Kessel ist ein falscher Boden D angebracht, welcher auf der Unterlage E ruht; der Dampf tritt unter diesen Boden und durchdringt von da das Zeug, welches auf D liegt. Beide Kessel sind mit Sicherheitsventilen M und Röhren N zum Ablassen des Dampfes und im Untertheile mit Hähnen, zum Entleeren der Flüssigkeit, versehen.

Der Zweck des Hahnes H besteht darin, die Wirkung des Sicherheitsventils zu unterstützen und dem Arbeiter einen Anhalt zur Regulirung der Operation zu geben. Sobald beim Oeffnen des Hahnes Dampf daraus entweicht, kann man vollkommen beruhigt sein, da Alles dann im guten Gange ist; wenn aber Wasser daraus fließt, so hat man den Beweis, daß das Ventil, welches bei R angebracht ist, nicht in Wirksamkeit ist und daß der Dampf sich einen Ausweg durch das Sicherheitsventil bahnen muß.

Die Behandlung dieser Kessel ist höchst einfach. Wenn die zu der Operation erforderliche Masse Wasser in den Kessel A gepumpt und ins Sieden gekommen ist, bringt man die Ingredienzien und darauf die Stoffe hinein. Man befestigt dann den Deckel O mit Schrauben und Flantschen, schraubt das Rohr P, welches in der Verbindung bei R ein sich aufwärts öffnendes Ventil hat, an. Der Hahn I wird darauf geöffnet, wodurch die Flüssigkeit, welche in dem Kessel B enthalten ist, ebenfalls bald ins Sieden kommt. Der Kessel B wird dann ebenso wie A mit den Ingredienzien und den Zeugen beschickt, darauf geschlossen und dann 7 Stunden lang dem Einfluß des Dampfes ausgesetzt. Wenn die Operation in dem Kessel A zu Ende ist, verschließt man das Ventil von B, es ist dann noch hinreichender Druck vorhanden, so daß die Stoffe noch 2 Stunden lang auf ihrer richtigen Temperatur bleiben. Der Kessel A wird gewöhnlich zum Aviviren gebraucht, da man die Stoffe dabei am längsten kochen läßt, während B zum Rosiren dient.

Die Ersparniß an Brennmaterial, welche sich durch die Anwendung dieser Kessel erzielen läßt, ist sehr bedeutend; Schwartz spart dadurch täglich 145 Kilo

Fig. 592.



Kohlen; eine Quantität, die im Laufe des Jahres bedeutend ins Gewicht fällt.

Um ein Abkühlen des Kessels B zu vermeiden, umgiebt man ihn mit Mauerwerk und füllt die Zwischenräume mit Kohlenklein oder einem sonstigen schlechten Wärmeleiter aus.

Der Zeugdruck. Im Vorhergehenden haben wir beschrieben, wie man die vegetabilischen, animalischen und unorganischen Farbstoffe auf Zeugen befestigt und den Stoffen dadurch eine gleichmäßige, dem Auge angenehme Farbe ertheilt. Lange Zeit hat man sich hiermit begnügt, aber nach und nach entstand der Wunsch, nicht bloß einfarbige, wenn auch noch so glänzende Gewebe zu haben, sondern auf ihnen viele Farben in symmetrischer Ordnung und Abgrenzung neben einander zu vereinigen; hieraus entstand die Weberei mit verschieden gefärbten Garnen und der Zeugdruck. Der Zeugdruck hat das vor der Weberei voraus, daß man die topischen Farben eben so schön, eben so mannigfaltig und eben so scharf abgegrenzt auf die Stoffe bringen kann, als mittelst des Webstuhls, während der Zeugdruck weit

rascher und leichter auszuführen ist und daher Producte liefert, welche zu verhältnißmäßig billigerem Preise auf den Markt gebracht werden können.

In früherer Zeit bedruckte man nur baumwollene Gewebe, dann gemischte Fabrikate aus Baumwolle und Flachs, darauf auch Leinwand und endlich in den letzteren Jahren hat man auch wollene und seidene Stoffe dieser Behandlung unterworfen. Während die gemischten Fabrikate aus Flachs und Baumwolle und namentlich die Leinen jetzt kaum noch bedruckt werden, ist heute der Kattundruck wichtiger als alle übrigen Zweige dieser Kunst geworden.

Die baumwollenen Stoffe, welche als Unterzeuge getragen werden, gebraucht man stets im farblosen Zustande, sollen sie dagegen stets dem Auge ausgesetzt sein, als Kleider der Frauen, als Gardinen, Möbelstoffe u. s. w., so verziert man sie mit verschiedenen Farben und bringt diese in geschmackvolle Muster. Die schwereren seidenen und wollenen Stoffe erfordern schon ihrer Natur nach mehr eine gleichmäßige Farbe, während die leichten Kattune und Mousseline einer verschiedenartigen, mehr ins Auge fallenden Farbe in den verschiedensten Mustern bedürfen, um ihnen Glanz und Ansehen zu verschaffen. Die Kunst des Kattundruckers verlangt daher nicht allein die Kenntnisse des Färbers, sondern auch die des Künstlers zum Anfertigen und Entwerfen der Muster, die des Graveurs, um die Muster auf die Druckformen zu übertragen, und die des Mechanikers, um den Formen mittelst geeigneter Maschinen Leben und Bewegung zu geben. Der Kunstsinn, die Chemie und die Mechanik bilden die drei Hauptstützen der Kattundruckerei.

Es ist bekannt, daß die Indier schon vor sehr langer Zeit die topische Färbung der Zeuge ausgeführt haben. Nach dem Zeugniß des Plinius kannten die alten Aegypter die Kunst schon zu seiner Zeit und früher. In den verschiedenen Theilen des Orients wird die Kattundruckerei mit sehr verschiedener Geschicklichkeit und Erfolg betrieben. In manchen Theilen werden die Farben und Beizen nur mit dem Pinsel und aus freier Hand aufgetragen; man erkennt dieses daran, daß nie zwei ähnliche Figuren vollkommen gleichartig sind, z. B. zwei Blätter haben nie genau eine und dieselbe Form. Die Chinesen gebrauchten dagegen den Holzblock schon lange Zeit bevor die Kunst des Drucks in Europa erfunden wurde. Die Art und Weise, in welcher die topische Färberei noch heute in der Türkei, in Klein-Asien und den orientalischen Ländern ausgeführt wird, beweist klar, daß sie aus dem Morgenlande herstamme.

Die Kattundruckerei scheint in den europäischen Staaten zuerst in Deutschland ausgeführt zu sein. Gegen Ende des siebzehnten Jahrhunderts blühte die Kunst schon in Augsburg und Hamburg. Im Jahre 1690 soll in England ein kleines Etablissement durch einen flüchtigen Hugenotten errichtet worden sein; man muß daher damals auch in Frankreich schon Druckereien gehabt haben, obgleich nicht genau nachzuweisen ist, wann und wo sie in diesem Lande aufgekommen sind. Unter der Regierung Friedrich des Großen entstand in Berlin 1741 die erste Druckerei, 1759 gründete J. H. von Schüle in Augsburg sein Unternehmen, welches lange als das vollendetste und berühmteste seiner Zeit dastand.

Im Jahre 1738 entstand die erste Druckerei in Schottland; man verarbeitete dort nur Gewebe, deren Kette von Flachs und deren Einschlag von Baumwolle war. Im Hauptsitz der heutigen Kattundruckerei, in Lancashire, entstand das erste Etablissement erst im Jahre 1764, es wurde von den Herren Clayton zu Bamber Bridge bei Preston gegründet. In dieser Gegend waren damals schon die größten Spinnereien gelegen, die indessen kaum dem Bedürfnisse an Zeugen genügen konnten, so daß es schwer fiel, größere Quantitäten zu erhalten.

Viele Färber gaben daher ihre Wohnsitze auf und transportirten ihre Fabriken in diese Gegend, um nahe bei den Webereien zu sein, obgleich sie dort den großen Nachtheil hatten, daß ihnen das Wasser fast gänzlich fehlte. Die Gewebe bestanden damals wie in Schottland aus einer Kette von Leinen und baumwollenem Einschlage, sie wurden damals Blackburn Grey, nach dem Ort ihrer Fabrikation und ihrem Ansehen, genannt. Wenige Meilen um Blackburn waren zu damaliger Zeit alle Druckereien gelegen und selbst heute befinden sich dort noch wichtige Etablissements.

Durch die Einführung des Kraftwebstuhls oder der Anwendung des Dampfes in der Weberei wurde eine gewaltige Umwälzung herbeigeführt, es konnte nun Material genug geschaffen werden; die Druckereien beschränkten sich daher nicht mehr auf die Umgegend von Blackburn, namentlich da die dortigen Meister aus Furcht vor ihren Arbeitern lange Zeit nicht wagten, die Dampfmaschinen einzuführen, sondern verbreiteten sich über die Grafschaft Lancashire und Theile des angrenzenden Derbyshire. Die Druckereien brauchten dann nicht mehr die unmittelbare Nähe der Webereien zu suchen, sondern sie entstanden gewöhnlich da, wo sie ein Hauptbedingniß ihrer Existenz fanden, nämlich ein klares, reines und reichlich fließendes Wasser.

Der größte Nachfolger der Clayton's war Herr Robert Peel, der Vater des ersten Barons und der Großvater des großen Ministers, ein Name, der würdig ist, in der Geschichte der englischen Industrie genannt zu werden. Er war als einfacher Landmann geboren und erreichte es durch seine unermüdliche Ausdauer und seinen Fleiß, daß er sich zur höchsten Stufe der Intelligenz emporschwang. Peel war in der Kattundruckerei dasselbe, was Arkwright in der Spinnerei: ein Mann mit eisernem Willen und festester Kraft.

Die Druckerei, obgleich in Schottland schon seit langer Zeit etablirt, konnte dort zu keinem rechten Glanzpunkte kommen. Bis 1754 wurden nur Kleiderstoffe angefertigt. Erst im Jahre 1771 und 1772 nahm die Kunst dort einen großen Aufschwung, indem man sich darauf beschränkte, Shawls und Tücher theils für den englischen Markt, theils für Amerika und die Colonien zu liefern. Jetzt kommen die Producte Glasgows sowohl in Zeugstoffen, wie in allen übrigen in dieses Fach schlagenden Sachen, denen von Manchester an Qualität vollkommen gleich.

In Großbritannien war die Production im Jahre 1750 ungefähr 50,000 Stück jährlich, 1796 betrug sie 1 Million, 1830 erreichte sie fast 8,600,000 Stück

und ist jetzt auf ungefähr 20 Millionen Stück gestiegen, ein erstaunenswürdiger Fortschritt, dem wohl kein anderer Industriezweig, mit Ausnahme der Weberei, gleichkommt.

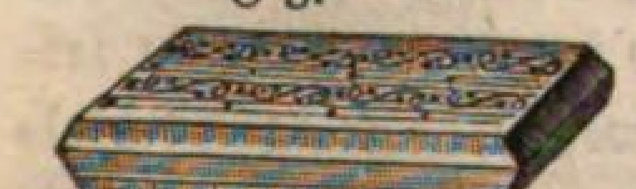
Die Ursache dieses raschen Steigens ist, nächst der Einführung des Dampfwebstuhls, der Erfindung der Walzendruckmaschine zuzuschreiben. Diese wurde, ebenso wie die Dampfmaschine von Watt, im Wesentlichen gleich fertig erfunden. Wenn man sie auch in neuerer Zeit um Vieles complicirter angefertigt hat, so war das Princip doch gleich anfangs festgestellt. Noch vor sehr wenigen Jahren arbeiteten Maschinen, welche gleich nach ihrer Einführung angeschafft waren, und lieferten eben so schöne Resultate als neue, erst jetzt construirte Apparate.

Man bedient sich in der Farbendruckerei vier verschiedener Methoden und denen entsprechender Apparate; wir wollen, nach diesen geschichtlichen Einleitungen, damit anfangen, diese näher zu beschreiben und dann zu den einzelnen Operationen übergehen. Der Pinsel ist aus der Druckerei verschwunden und braucht daher nicht beschrieben zu werden; ihm folgte der Handdruck mittelst hölzerner Klötze, auf denen die Muster en relief entweder geschnitten oder auf eine andere Weise angebracht waren; die Holzstöcke wurden dann in eine Maschine gespannt und arbeiteten so, ohne der menschlichen Hülfe so sehr zu bedürfen, es entstand die **Perrotine**. Bei der dritten Manier der Kattundruckerei bediente man sich **gravirter Kupferplatten** und druckte wie beim Kupferstich. Diese Methode ist jetzt fast gänzlich verlassen. Der vollkommenste der Apparate, welcher jetzt am meisten in Gebrauch ist, ist die **Walzenmaschine**, in der die Muster vertieft in eine kupferne Walze gravirt sind. Die Walze wird durch Dampf- oder Wasserkraft gedreht und giebt dabei die Farbe, welche sie in den vertieften Stellen enthält, an das Zeug, welches zwischen dieser und einer anderen Walze unter starkem Druck durchpassirt, ab.

Der Handdruck. Bis zum Jahre 1785 hatte man keine anderen Hülfsmittel in der Zeugdruckerei als den Holzschnitt und die Kupferplatte. Man kann nicht genau angeben, wann der Holzstock zuerst eingeführt wurde; es ist aber sicher, daß die Griechen schon vor der Einnahme von Constantinopel sich des Blocks bedienten. Obgleich man jetzt durch die Walzendruckmaschine weit vollkommnere Einrichtungen hat, so läßt sich der Block doch noch nicht ganz entbehren und muß stets noch bei manchen Zeugen angewendet werden, wir wollen daher hier die zum Handdruck erforderlichen Apparate etwas näher betrachten.

Der Holzblock (Fig. 593) wird gewöhnlich aus drei Stücken gefertigt; man legt zuerst 2 Stück Tannenholz so über einander, daß ihre Fasern sich kreuzen, und befestigt dann darauf ein Stück möglichst hartes Holz; man bedient sich dazu entweder des Buchsbaums, der Stechpalme, des Maulbeer-, des Feigen- oder des Birnbaums. Auf diesem wird das Muster angebracht. Auf der Rückseite ist der Block mit einem Griffe aus festem Holz versehen. Die Größe des Holzstockes variirt von 9 bis 10 Zoll Länge

Fig. 593.



und 4 bis 7 Zoll Breite, je nach dem Muster und der Breite der Stoffe.

Die ausgeschnittenen Muster sind sehr der Abnutzung unterworfen; es war daher ein großer Vortheil, als man fand, daß die Contouren der Zeichnungen sich leicht von Metall ausführen lassen, indem man feine Stifte von Draht oder Blech in den Block einschlägt und die Zwischenräume, welche ebenfalls Farbe annehmen sollen, mit Filz oder Tuch ausfüllt. Die feinen Partien in den Holzschnitten würden sehr bald zerstört sein, namentlich da jeder Stock 400 bis 500 Mal applicirt werden muß, um ein Stück Zeug zu bedrucken, während die metallenen Stifte sich ganz allmälig und gleichmäßig abnutzen; der Stock giebt dann bis zum letzten Augenblick eben so scharfe Abdrücke als im Anfang.

Feinere Zeichnungen erhält man am besten durch Darstellung von Clichés, dieses sind Abdrücke der Holzschnitte in Stereotypmetall. Der Holzschneider braucht dann nur einen schmalen Streifen seines Musters in Holz zu schneiden; dieses wird mit feinem Oel eingerieben, mit einem Rande von Kartenpapier umgeben und dann in Gips abgegossen. Man hat dabei namentlich darauf zu achten, daß beim Abgießen keine Luftbläschen an der Oberfläche der Zeichnungen haften bleiben, da diese sonst das Cliché verderben würden. Man rührt daher den sehr fein gepulverten Gips mit viel Wasser an, trägt davon eine dünne Schicht auf den Holzschnitt, breitet die Flüssigkeit mittelst eines Pinsels über die ganze Oberfläche aus und bringt sie in alle Vertiefungen der Zeichnungen. Sobald diese Schicht anfängt zu erhärten, giebt man den Rest des Gipses, welcher aber nicht so viel Wasser enthält, in die Form. Nach dem Erhärten nimmt man die Gipsform ab, trocknet sie bei allmälig steigender Wärme vollkommen aus und nimmt dann davon einen Abguß in Stereotypmetall. Dieser ist das Cliché und zeigt alle Linien des Holzschnittes, welche durch die Gipsform vertieft erhalten wurden, wieder in erhabener Form. Man macht gewöhnlich mehrere Clichés und befestigt diese neben einander auf einem Holzblocke, um so mit einem Male eine größere Fläche bedrucken zu können.

Zum Drucklocal wählt man ein großes, geräumiges, gut erleuchtetes Zimmer. Sehr gut eignet sich der oberste Bodenraum des Gebäudes dazu, da das durch das Glasdach schief einfallende Licht eine sehr angenehme Beleuchtung gewährt. Es muß natürlich dafür gesorgt sein, daß die Arbeiter nicht durch directe Sonnenstrahlen belästigt werden, indem man die Fenster durch Vorhänge von halbdurchsichtigem Zeuge bedecken kann.

Der Holzschnitt Fig. 594 stellt den Drucktisch und die dazu gehörigen Apparate dar. Der Tisch T ist aus starkem Holz gearbeitet und mit einer Platte von Mahagoni oder Marmor gedeckt. Er in ungefähr sechs Fuß lang und zwei Fuß breit. Auf der Platte des Tisches sind zwei oder drei wollene Decken befestigt, um den zu bedruckenden Zeugen eine weiche Unterlage zu geben. An den beiden Beinen D sind Lager angebracht, in denen die Zapfen der Walze A ruhen. Die Zeuge werden anfangs auf die Walze A aufgerollt; sie gehen von da über den Drucktisch, passiren dann über die Rollen H und werden endlich auf den Bock G aufgeschichtet. Die

Rollen H werden so hoch als möglich angebracht, wenn es thunlich ist, sogar in einem über dem Druckraum befindlichen Stockwerk, um die aufgedruckten Beizen oder

Fig. 594.

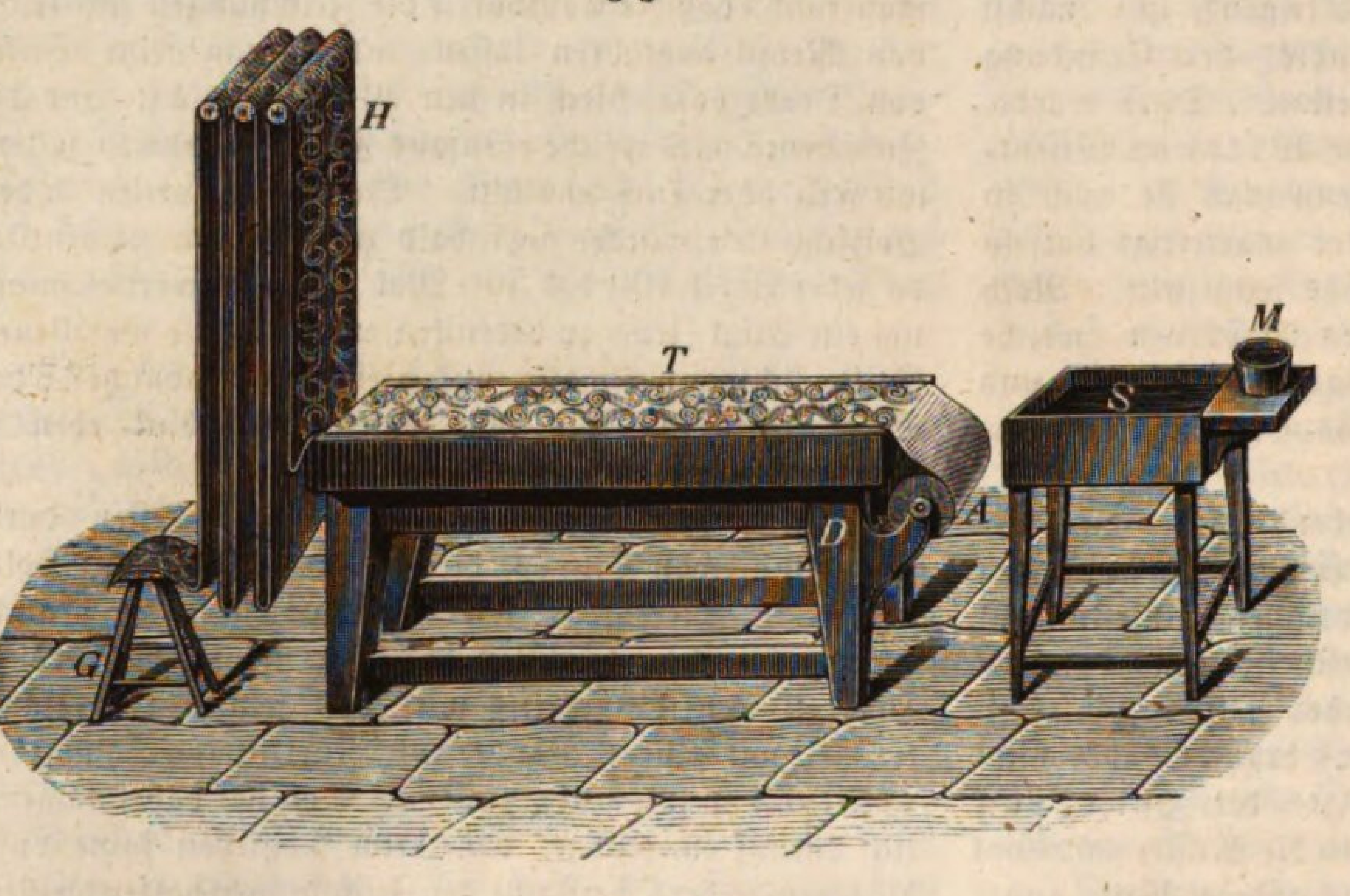
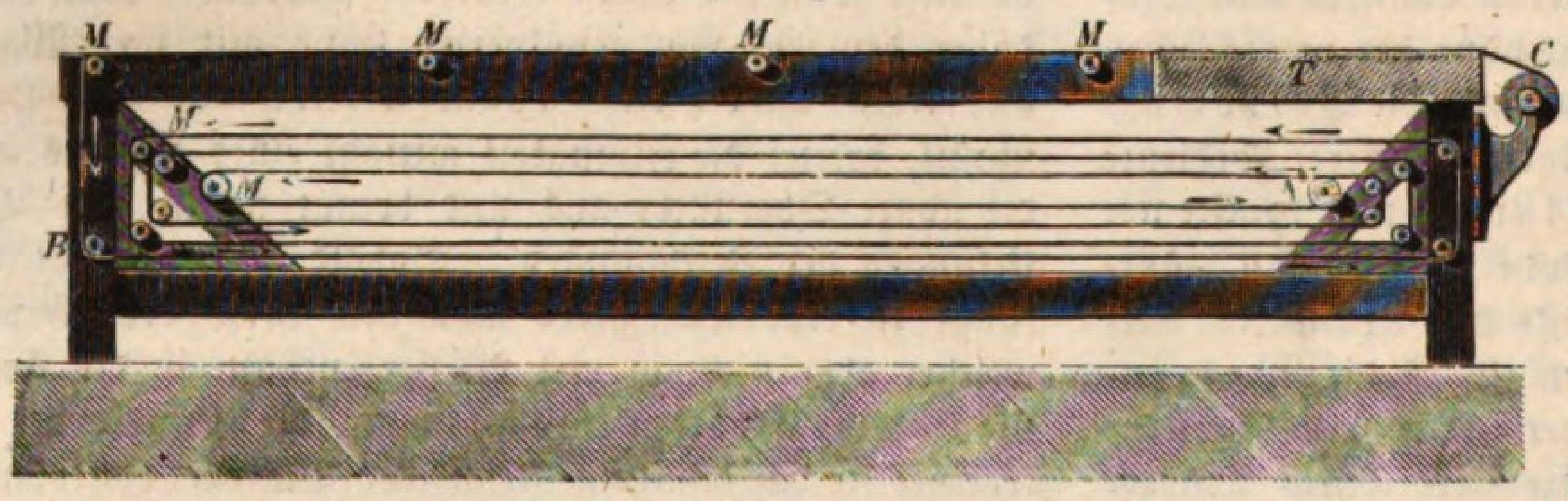


Fig. 595.



Farben so lange wie möglich mit der Luft in Berührung zu lassen und um ein gegenseitiges Verwischen der Figuren unmöglich zu machen.

In mancher Druckerei vermeidet man das Aufhängen der Stoffe dadurch, daß man die in Fig. 595 dargestellte Einrichtung einführt. Die Zeuge gehen von der Walze C über den Drucktisch T, von dort über die Walzen MM, dann abwärts über BB, von da über die unteren Rollen M und dann in immer engeren Wendungen, bis sie bei N ankommen. Sie werden dann so weit getrocknet sein, daß ein Verwischen nicht mehr möglich ist. Die Walzen C und N sind mit Kurbeln versehen, um die Zeuge vorwärts bewegen zu können. Die Stoffe werden durch diese Vorrichtung stets in einer bedeutenden Spannung erhalten, wodurch das Austrocknen befördert und der Druck erleichtert wird.

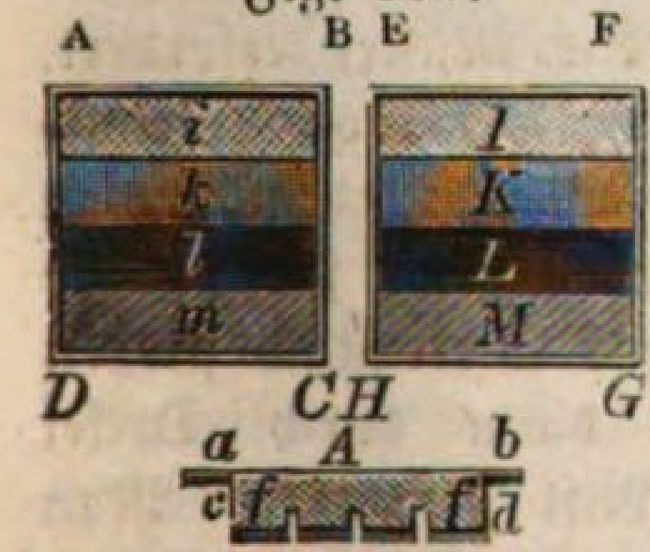
Der Arbeiter versieht den Block mit Farbe, indem er ihn auf ein Stück wollenes Zeug drückt, welches fest in einem Rahmen ausgespannt ist. Man nennt diesen Rahmen mit dem Zeuge das Sieb oder das Chassistuch. Dieses liegt in dem Kasten S, Fig. 595, der der Streichkasten oder das Chassis genannt wird, und schließt an den Seiten dicht an. Der untere Theil des Kastens ist mit Kleister oder einem dicken Firniß angefüllt, um dem Siebe eine hinreichende Elasticität zu geben. M ist ein Gefäß, welches so viel Farbe enthält, als für einen Tag nöthig ist. Das Chassistuch wird von einem Kinde mit Farbe versehen, indem es etwas davon mit einer Bürste oder einem Pinsel aus dem Topfe M nimmt und sie dann gleichmäßig über das Tuch verbreitet. Sobald der Drucker die Farbe mit seinem Block aufgenommen hat, muß der Streichjunge eine neue Quantität Farbe auf das Tuch bringen und diese mit seiner Bürste genau vertheilen, damit die Stellen, welche der Block das vorige Mal berührt hat, wieder mit Farbe bedeckt werden, weil sonst Unebenheiten im Drucke entstehen würden.

Die Zeuge müssen, ehe sie auf den Drucktisch kommen, durch das Bleichen, Sengen und Kalandern von allen anhängenden Unreinigkeiten befreit und für den Druck vorbereitet werden. Diese Operationen sind schon unter Bleichen weitläufig beschrieben worden; auf das Sengen werden wir noch am Ende dieses Artikels weiter zurückkommen und dort die dazu dienenden Apparate anführen. Nachdem die Zeuge diese Operationen durchlaufen haben, heftet man eine Anzahl von Stücken mit ihren Enden so zusammen, daß sie ein langes Band bilden, und windet sie dann auf die Rolle am Drucktisch. Der Drucker zieht dann die Walze in der entgegengesetzten Richtung an, so daß ein Stück des Zeuges auf den Tisch zu liegen kommt und zwar so, daß die Sahlleiste ihm zugekehrt ist. Der Streichjunge hat während der Zeit seine Farbe auf das Chassistuch gebracht, der Drucker nimmt den Block in die rechte Hand und drückt ihn zweimal in verschiedenen Richtungen auf die Farbe, von dort bringt er seine Form auf das Zeug, setzt sie fest auf und giebt ihr dann zwei Schläge mit einem hölzernen Hammer auf die Rückseite, wodurch die Farbe auf das Zeug übertragen wird. Man nennt dieses das Abschlagen der Farbe. Nachdem dies geschehen ist, geht er wieder mit dem Block auf das Chassis und setzt seine Form dann so, daß der Abklatsch gerade in die richtige Stellung zu der vorigen Zeichnung kommt. Um dieses möglich zu machen, sind an zwei Seiten der Figur kleine Stifte eingeschlagen; diese machen zwei kleine Löcher in das Zeug. Der Drucker setzt dann den Stift, welcher an seiner linken Seite ist, in das Loch, welches der Stift zu seiner Rechten das vorige Male gemacht hat, und ist dann sicher, die Zeichnung an ihre rechte Stelle zu bringen. Das folgende Mal kommt dann der linke Stift wieder in das Loch des rechten u. s. f., bis die ganze Länge des Zeugs bedruckt ist. Man schreitet so immer weiter von seiner Linken zur Rechten vor und bewegt das Zeug in derselben Richtung. Die Stifte am Klotze werden in der Kunstsprache die Rapportstifte, und das richtige Ansetzen der Zeichnung das Rapporthalten genannt.

Auf diese Weise kann man nur eine Farbe aufdrucken; wenn das Muster mehrere Farben oder auch nur mehrere Schattirungen enthält, so muß man für jede Farbe einen besonderen Block haben, auf dem die Partien, welche aufgetragen werden sollen, erhöht gearbeitet sind, während die Stellen, welche der vorige Block schon gedruckt hat oder welche der nachfolgende bringen soll, vertieft sind. Die Rapportstifte stimmen dann mit allen Blöcken überein, so daß der Drucker immer nur die durch den ersten Stift gemachten Löcher zu beobachten braucht, um genau in die richtige Stelle einzusetzen. Besteht das Muster aber aus geraden, parallellaufenden Streifen von verschiedenen Farben, so kann man diese sämmtlich auf einmal auftragen. Die zu gebrauchenden Farben sind in ebenso vielen Blechkasten enthalten, welche sämmtlich in einer Linie aufgestellt sind. Von jeder Farbe bringt man dann etwas mit einer Drahtbürste auf das Chassistuch und bildet dann den Streifen, indem man mit einer kleinen, mit Tuch überzogenen hölzernen Walze in gerader Richtung über das Tuch hinfährt. Je nach der Richtung, welche man der Walze giebt, kann man die verschiedenen Zeichnungen hervorbringen; wenn man den sogenannten Iris- oder Regenbogendruck ausführen will, so giebt man der Walze eine wellenförmige Bewegung und vertheilt die Farben dabei so, daß sie an den Rändern sich treffen und in einander übergehen.

Der einfachste Apparat zum Drucken mehrerer Farben mit einem Block ist in Fig. 596 dargestellt. *EFGH* ist ein Kasten von verzinntem Kupfer- oder Eisenblech, der durch drei Zwischenwände in vier verschiedene Theile *IKLM*, welche jede eine andere Farbe enthalten, gebracht ist. *A* ist eine Bürste, die dieselbe Länge wie der Farbekasten hat, sie hat Ausschnitte *fff*, welche den Abtheilungen des Kastens entsprechen, und bildet so eine Reihe von vier Pinseln. Der Streichjunge taucht diese in den Farbekasten bis zur Tiefe *cd* ein, streicht sie an der Seite ab, um den Ueberschuß an Farbe zu entfernen, und geht dann mehrere Male damit vorwärts und rückwärts über das Chassistuch *ABCD*, wodurch die Streifen *iklm* gebildet werden, die den Farben in den Abtheilungen *IKLM* entsprechen. An den beiden äußeren Enden der Bürste sind zwei Zapfen *ab* angebracht, diese ruhen auf den Rädern des Streichkastens; der Druck des Pinsels gegen das Chassistuch und somit die Schattirung der Farben fällt dadurch stets ganz gleichmäßig aus.

Fig. 596.



Bei dieser Einrichtung ist es aber nicht möglich, mehrere Farben auf einem kleinen Raume anzubringen, da die verschiedenen Abtheilungen der Bürste immer in gewissen Entfernungen von einander sein müssen, um ein Vermischen der Farben zu vermeiden; man hat daher die Bürste fast gänzlich abgeschafft und folgende Methode erwählt.

A in Fig. 597 ist der Farbekasten mit mehreren Abtheilungen *CC*. Früher machte man sie gewöhnlich aus Metall, entweder aus Kupfer- oder Eisenblech; jetzt werden sie aber fast immer aus Holz gearbeitet, die Zwischenwände sind Glastafeln, die mit einem passenden Kitte in den Seiten des Kastens befestigt werden.

Fig. 598 bildet den Deckel des Farbekastens, *B* ist ein Brett, in dessen Seitenwände eine Reihe von Messing- oder Kupferstäben eingeschlagen sind; von diesen werden je zwei und zwei sich einander gegenüber liegende, entweder durch Bindfaden oder Metalldrähte, verbunden. Diese Fäden dienen dazu, die Farbe zu übertragen, und werden daher von verschiedener Stärke genommen, je nach der Breite des Striches, den man

Fig. 597.

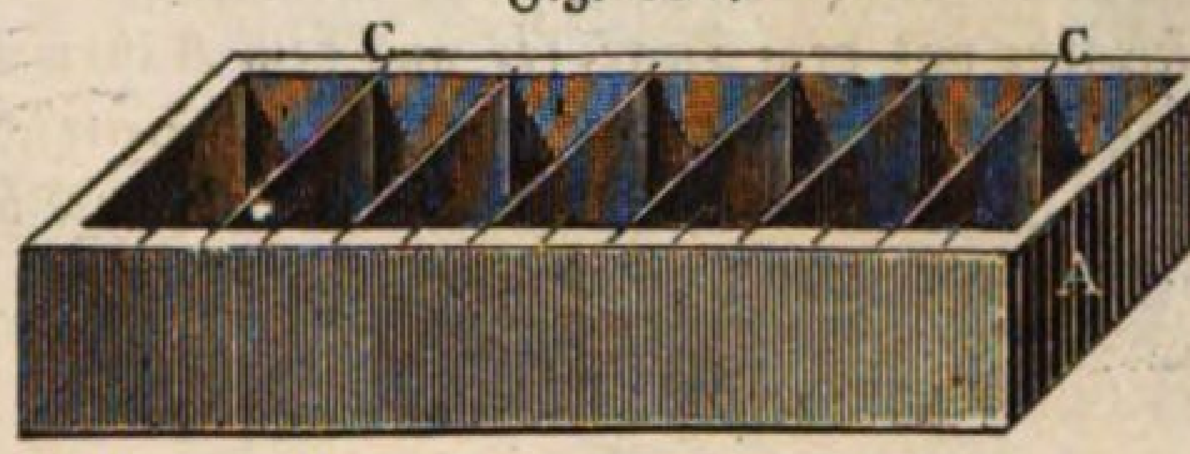
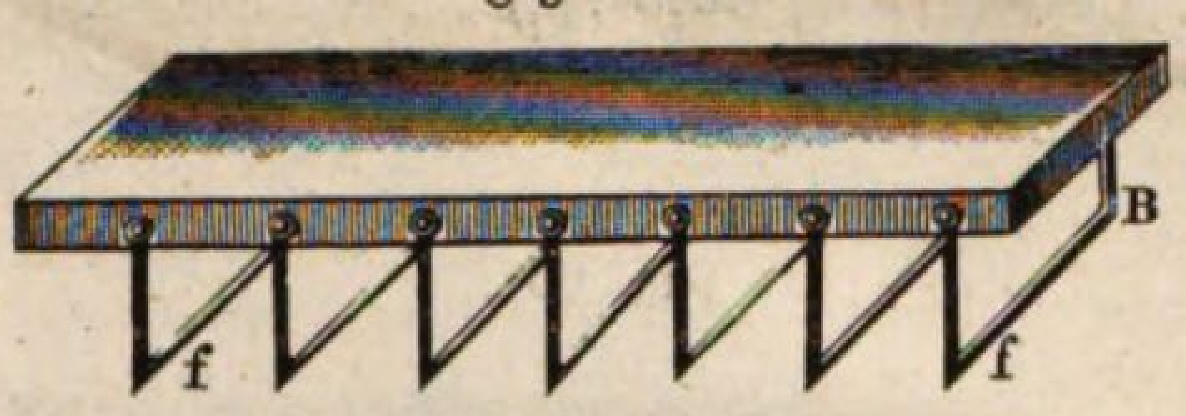


Fig. 598.



hervorzubringen wünscht. Sie variiren von dem feinsten Zwirnfaden bis zum starken Bindfaden. Manchmal nimmt man auch statt dieser Fäden Streifen von Kupferblech; ihre Zahl kann man so weit vervielfältigen, als Platz in dem Farbekasten ist. Der Streichjunge bringt die Farben auf das Chassistuch, indem er das Brett *B* auf den Kasten legt und dann die Fäden, welche die Farben aus den Abtheilungen *CC* aufgenommen haben, auf das Tuch abdrückt.

Die so dargestellten Streifen müssen gleichmäßig vertheilt werden; dies geschieht entweder mit einer Bürste oder aber besser mit einer Walze. Diese ist in Fig. 599 dargestellt, *D* ist das Chassis und *C* eine Walze, die in der Richtung ihrer Achse durchbohrt ist. Durch diese

Fig. 599.



Oeffnung ist eine runde Stange gesteckt, an deren beiden äußeren Enden zwei Handgriffe angebracht sind. Die Walze dreht sich daher frei um ihre Achse, sobald man sie mit den Handgriffen vorwärts oder rückwärts zieht. Sie ist gerade so lang als das Chassis breit ist und kann daher bei der Bewegung weder nach der einen, noch nach der anderen Seite abweichen. Wenn man sehr viel Farben oder eine große Anzahl von Streifen aufdrücken will, so schneidet man häufig eben so viele Vertiefungen, als man weiße Stellen behalten will, in die Walzen ein, um die Farben desto deutlicher hervortreten zu lassen. Indem man die Stärke der Fäden und ihre gegenseitige Stellung abändert, kann man eine große Anzahl verschiedenartiger Muster darstellen.

Auf ähnliche Weise kann man auch Muster mit

wellenförmig gekrümmten Linien darstellen, die Vorrichtungen dazu sind in den Fig. 600 bis 602 abgebildet.

A ist der Farbekasten, die Zwischenwände *II* werden aber aus irgend einem biegsamen Material, z. B. Pappe, die mit einem bituminösen Firniß getränkt ist, oder aus Guttapercha dargestellt und zweckmäßig gebogen. Bei dem Deckel *B* kann man dann keine Fäden anwenden, man nimmt statt dieser Streifen von Kupferblech, deren Biegungen dem Muster entsprechen. Die Farben werden auf dieselbe Weise wie bei den geradlinigen Figuren auf das Chassis *D* übertragen, indem man die Farbe mit dem Deckel *B* aus dem Kasten nimmt und sie dann auf das Tuch abdrückt. Die Seitenwände des Chassis sind ebenfalls gebogen, damit die Bürste *f* einen bestimmten Gang zu machen hat. Diese ruht

Fig. 600.

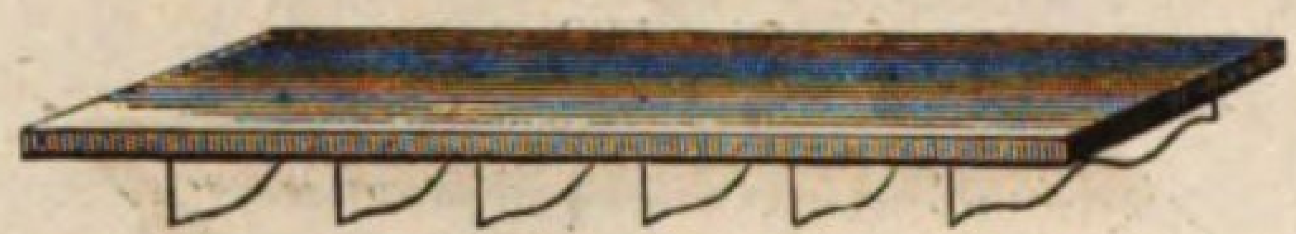
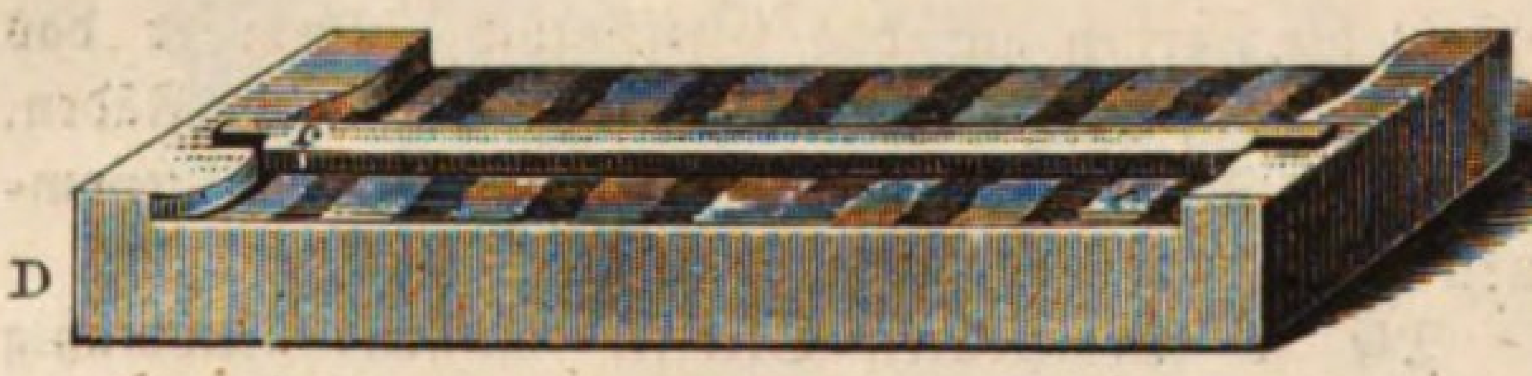


Fig. 601.



Fig. 602.



nämlich auf den Wänden des Chassis, sie muß daher, wenn man sie bewegt, dieselben Biegungen machen, welche den Zeichnungen des Musters, den Streifen des Deckels *B* und den Biegungen des Streichkastens entsprechen.

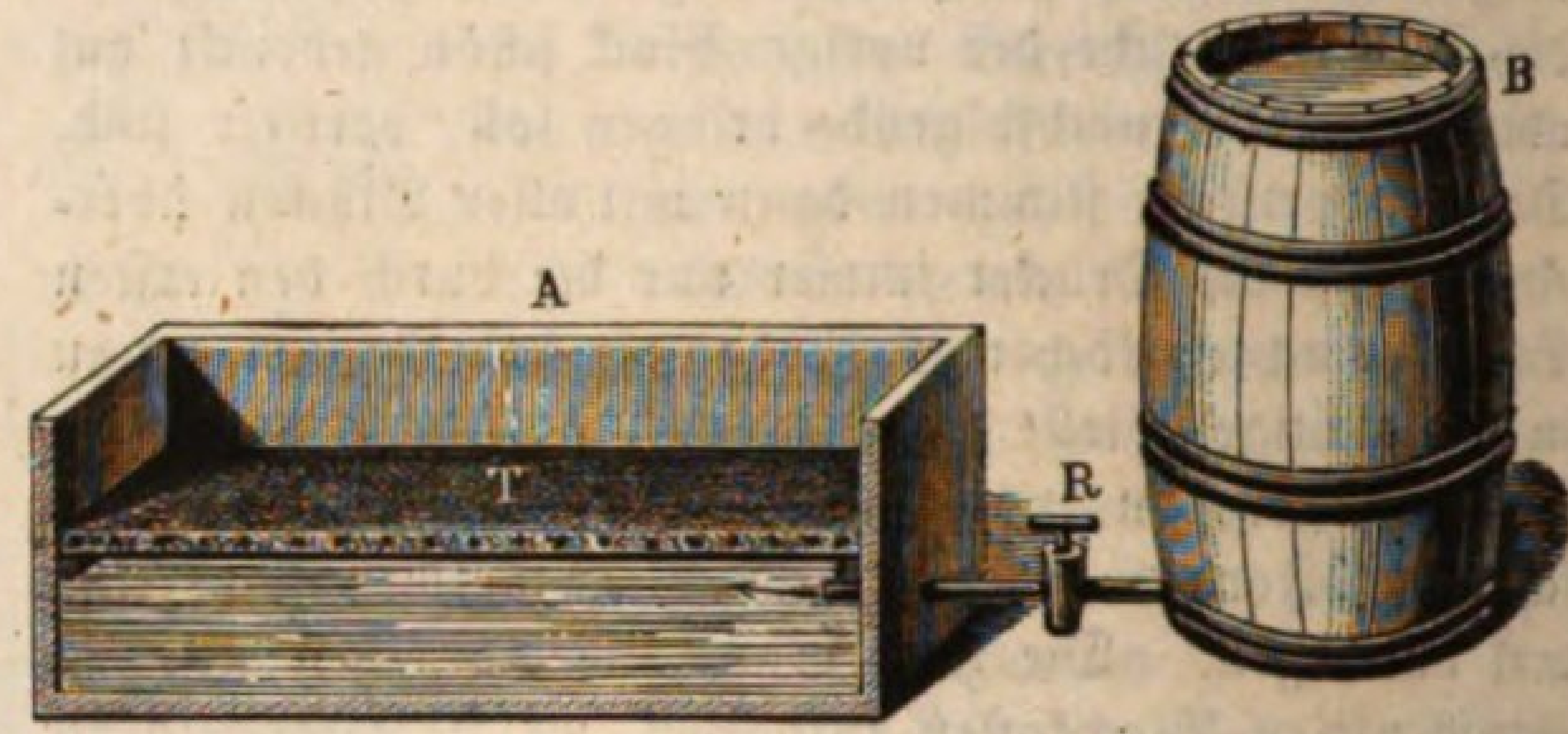
Nach dieser Methode kann man eine große Menge der verschiedenartigsten Zeichnungen auf die Zeuge übertragen. Man kann z. B. concentrische Kreise oder Zonen von den verschiedenartigsten Farben darstellen, wenn man sich nur Farbentröge und Streichbürsten von entsprechenden Formen anschafft.

Manche Farben, wie z. B. der reducirte Indigo, können nicht lange dem Einflusse der Luft ausgesetzt werden, ohne zu verderben. Um dieses zu vermeiden, hat man für solche Fälle eine einfache Vorrichtung an dem Chassis angebracht, die ihren Zweck vollkommen erfüllt. Sie ist in Fig. 603 dargestellt.

A ist ein kleines kupfernes Gefäß von 2 bis 3 Zoll Tiefe und nur wenig größer als der Holzblock. Dieses correspondirt in seinem unteren Theile durch eine mit dem Hahne *R* versehene Röhre mit dem Fasse *B*. In der Mitte des Kastens ist das Chassistuch *T* angebracht. Sobald man den Hahn *R* öffnet, fließt die Farbe aus dem Fasse in den Kasten und sucht durch die Poren des Tuches *T* zu dringen; man kann daher mittelst des Hahnes *R* den Zufluß und die Quantität der Farbe sehr genau reguliren.

Dieselbe Einrichtung kann man auch bei Chassis für mehrere Farben anbringen; jede Abtheilung des Streichkastens communicirt dann durch eine Röhre mit

Fig. 603.



einem besonderen Farbereservoir; dieses ist in den Fig. 604 und 605 dargestellt; die erste Figur zeigt den Apparat im Grundriß, die zweite im Querschnitt. Wenn das zu druckende Muster z. B. aus vier Farben, also aus Grün, Roth, Gelb und Violett besteht, so hat man

Fig. 604.



Fig. 605.



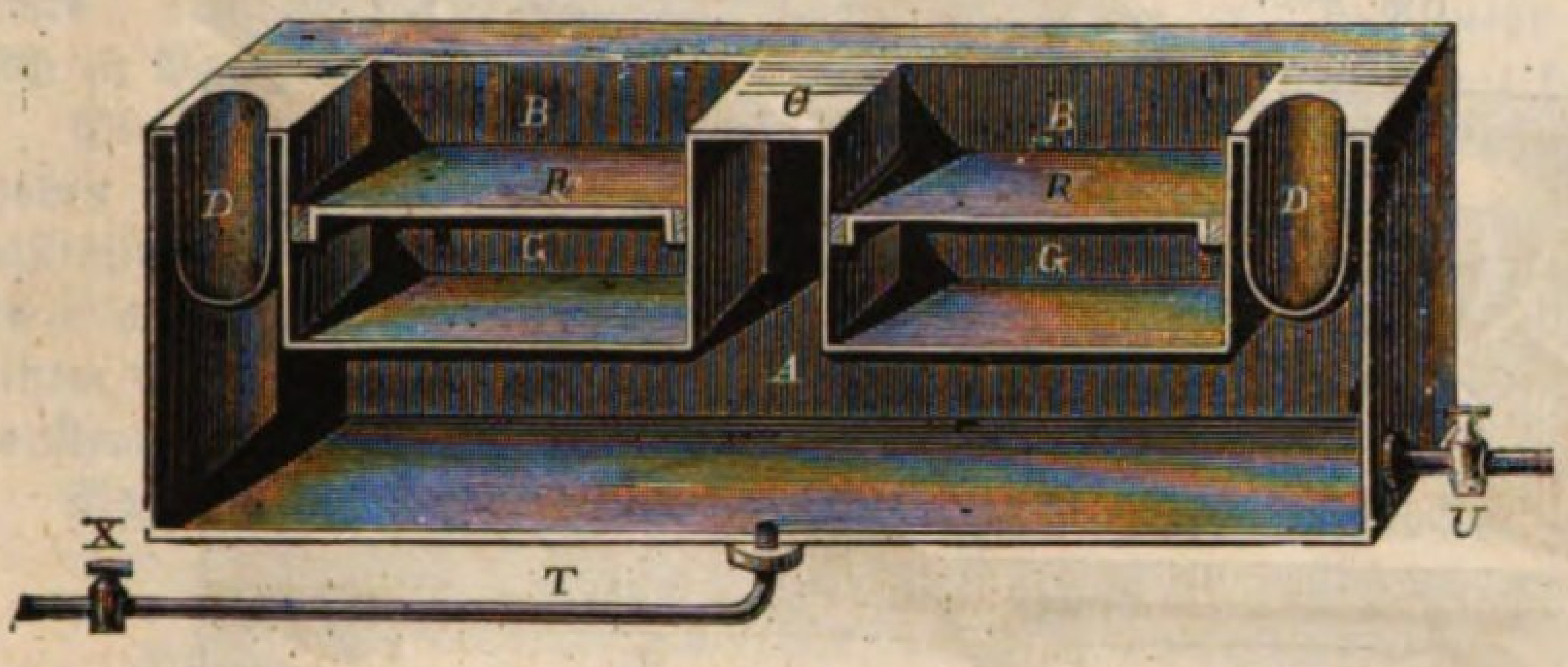
vier Farbereservoirs *A*, welche die Seitenwände des Chassis bilden. Das Chassis ist durch Zwischenwände von Blei oder Guttapercha in beliebig viele Theile *EEE* gebracht, je nachdem es das Muster erfordert. Die Behälter *A* sind durch Röhren *BB* von vulcanisirtem Kautschuk, Guttapercha oder Blei mit dem Boden der Abtheilungen des Chassis verbunden, so daß die Farbe aus den Behältern unter das Streichtuch fließen kann. Die Reservoirs werden dann durch Deckel möglichst vor dem Zutritt der Luft geschützt. Man muß die Reservoirs nur von Zeit zu Zeit nachfüllen, um stets eine hinreichende Menge Farbe unter dem Tuche zu haben. Man kann das Nachfüllen aber auch vermeiden, wenn man die Einrichtung des vorigen Apparats mit diesem verbindet, indem man nämlich große Farbenreservoirs hat und den Zufluß der Farbe durch Hähne regulirt. Beide Apparate unterscheiden sich von den gewöhnlichen dadurch, daß das Chassistuch nicht auf Kleister oder alter Farbe schwimmt, sondern unmittelbar auf der zu gebrauchenden Farbe ruht und durch sie seine Elasticität erhält.

Manche Farben und Beizen erfordern eine höhere Temperatur als die der atmosphärischen Luft, um mit Vortheil auf die Gewebe gebracht zu werden. In diesem Falle umgiebt man das Chassis und den Farben-

topf mit einem Mantel von Metall und füllt diesen mit warmem Wasser oder erwärmt ihn durch Dampf.

Ein solcher Apparat ist in Fig. 606 dargestellt. *BG, BG* sind zwei kupferne Streichkasten, jeder mit seinem Chassistuch *R*.

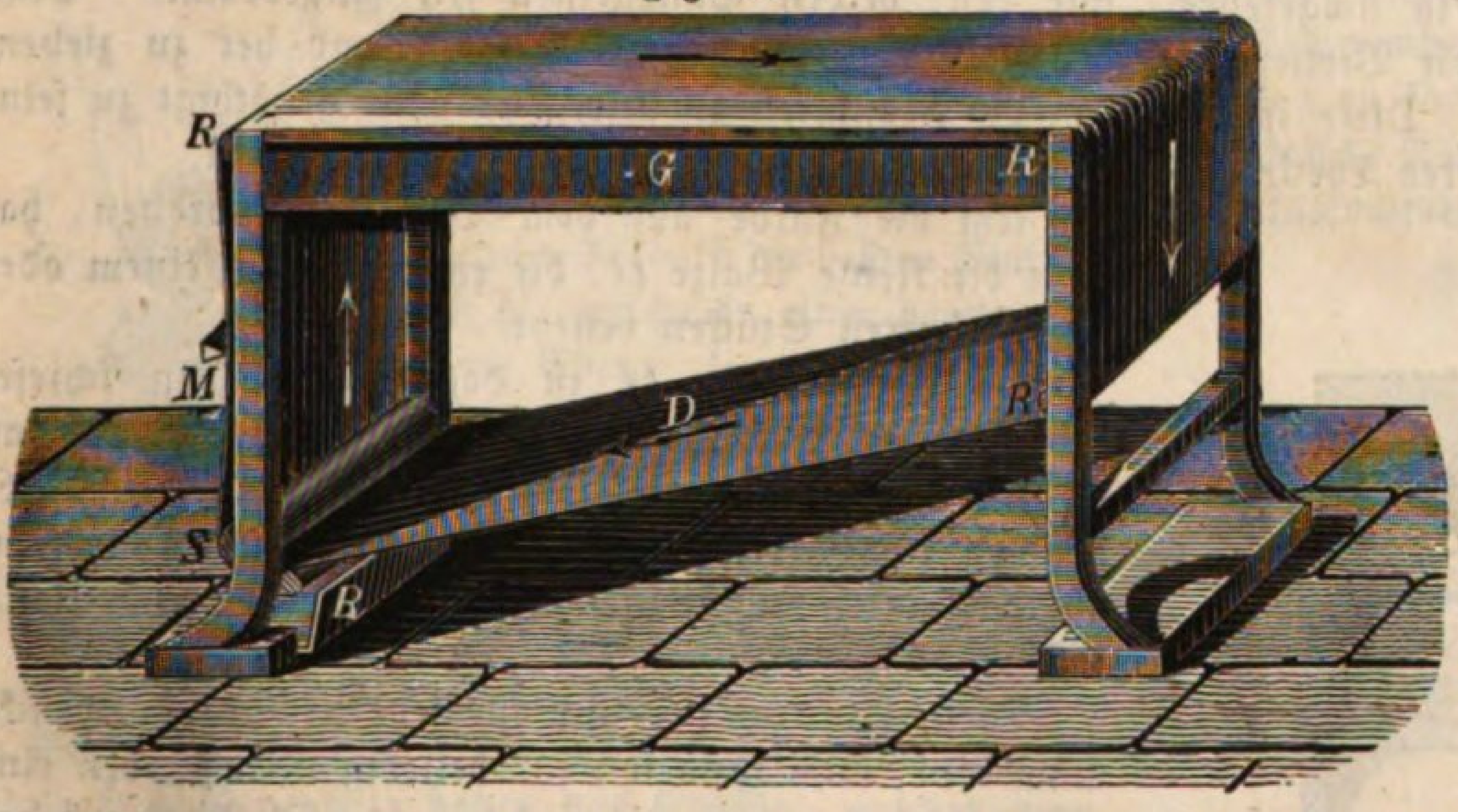
Fig. 606.



DD sind die Farbebehälter, welche eben so, wie die Streichkasten, in dem metallenen Mantel *A* hängen. Die Röhren *U* und *TX* dienen dazu, den Dampf zu- oder abzulassen. Man kann den Apparat je nach Belieben mit Dampf oder mit warmem Wasser erwärmen.

Man hat verschiedene Versuche gemacht, die Hülfe eines zweiten Individuums zu ersparen, und daher mechanische Chassis construirt. Ein solches ist in Fig. 607 dargestellt.

Fig. 607.



Der Streichkasten *G* ruht auf einem Gestell von Gußeisen oder starkem Holz; er ist mit Kleister oder einem sonstigen schleimigen Material gefüllt und mit einem Wachstuch fest überspannt. Das Chassistuch ruht aber nicht auf diesem, sondern bildet ein endloses Tuch *D*, welches sich in der Richtung der Pfeile um die Walzen *RR* bewegt. An der einen Seite des Tisches ist der Farbetrog *B* angebracht; in diesem dreht sich eine Walze, welche zu gleicher Zeit mit *S* einen gelinden Druck auf das Zeug ausübt, während sie die Oberfläche desselben mit Farbe tränkt. Die Walze *S* wird durch irgend eine mechanische Kraftquelle in Umdrehung versetzt und bewirkt so die Circulation des Zeugs. Bei *M* ist eine stählerne scharfkantige Schneide, das **Abstreichmesser**, **Rakel** oder **Doctor**, angebracht, diese drückt gegen die mit Farbe bestrichene Oberfläche des Zeuges und nimmt alles Ueberflüssige hinweg, welches wieder an dem Zeuge herunterfließt und so in den Farbetrog zurückgelangt. Der Drucker setzt seinen Block auf das Tuch, sobald die Farbe auf die Oberfläche des Streichkastens *G* gelangt.

Diese Vorrichtung hat mehrere Nachtheile, sie ist in der ersten Anschaffung ziemlich kostspielig, sie erfordert eine ununterbrochene mechanische Kraft zu ihrer Bewegung und eignet sich namentlich nicht für solche Farben, welche rasch an der Luft verdicken oder trocknen.

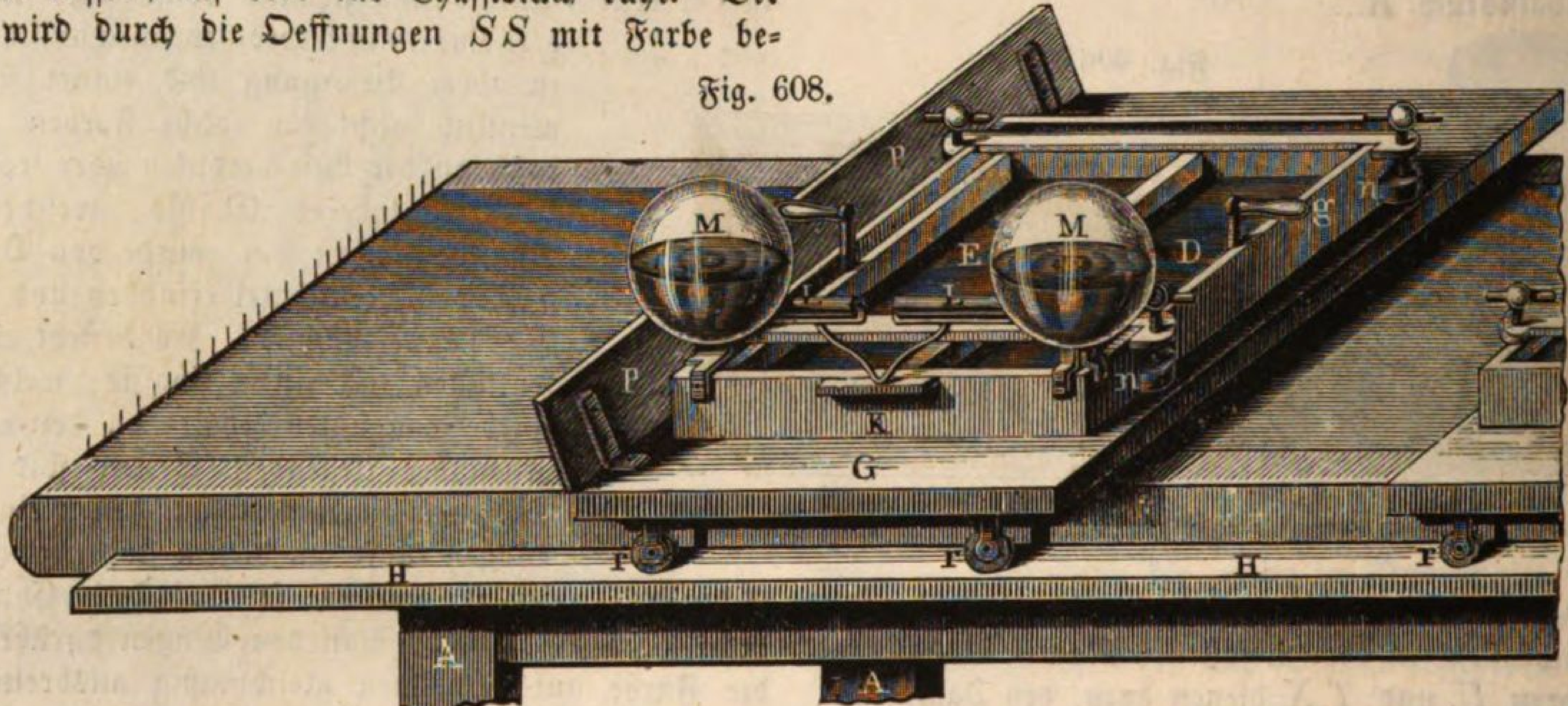
Ein anderes Chassis, welches diese Nachtheile nicht hat, wurde von **Dupasquier** in Neufchatel erfunden und ist von **Persoz** empfohlen. Es besteht im Wesentlichen aus einem Chassis, welches die Farbe von unten erhält; an den einander gegenüber liegenden Seiten sind eiserne Schienen angebracht, auf denen ein kleiner Wagen läuft, an diesem sind zwei elastische Schneiden befestigt, welche so auf das Chassistuch drücken, daß sie, wenn man den Wagen darüber zieht, die Farbe auf demselben gleichmäßig ausbreiten und einen Ueberschuß abstreichen. Der Wagen ist durch Hebel mit einem Pedal verbunden, welches unter dem Drucktisch befindlich ist, der Drucker braucht daher nur auf dieses zu treten, um den Apparat spielen zu lassen.

Manchmal muß man sehr große Drucktische anwenden, namentlich wenn man sehr feine Gewebe für Anzüge, die in mehreren Farben und in sehr feinem Muster bedruckt werden sollen, anfertigt. Diese haben eine Länge von 40 bis 50 Fuß und müssen fortwährend gespannt erhalten werden, um die verschiedenen Formen völlig genau einsetzen zu können. In solchen Fällen würde es außerordentlich lästig sein, wenn der Drucker jedesmal bis zum anderen Ende des Tisches gehen müßte, um seinen Block mit Farbe zu versehen. Die Farbe würde auch während der Zeit so weit eintrocknen, daß sich keine scharfe Zeichnung mehr darstellen ließe. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, läßt man das ganze Chassis mit dem Farbebehälter auf Schienen entweder über den Drucktisch selbst oder auf einem daneben stehenden Gestelle laufen. Die beste Construction eines solchen Apparats ist von **Paul Godefroy** gemacht, sie ist in den Fig. 608, 609 und 610 im Ganzen und in Details dargestellt. Dieselben Buchstaben in den verschiedenen Figuren bezeichnen dieselben Theile.

AA sind die Beine des Drucktisches, der im Allgemeinen dieselbe Form, wie der gewöhnliche hat; seine Länge richtet sich nach der Länge der zu bedruckenden Gewebe. An der Seite des Tisches ist die Leiste *HH* angebracht, worauf die Räder *rr* des Wagens *G* laufen, dieser läßt sich durch den geringsten Druck vorwärts oder rückwärts schieben. Er trägt das Chassis *kk* mit dem Farbreservoir. *K* ist ein hölzerner Kasten, dessen Seiten wasserdicht in einander gefügt sind. In Fig. 608 ist die eine Wand des Kastens in der Zeichnung weggelassen, um die übrigen Theile frei zu legen. An den beiden langen Seitenwänden des Kastens sind

zwei Einschnitte angebracht, in welche die Arme *aa* des Siebes *C* einpassen. Der Kasten kann durch Zwischenwände *f* in eine beliebige Anzahl von Räumen getheilt werden. Die Farbe wirkt in diesem Kasten zu gleicher Zeit als Kissen, auf dem das Chassistuch ruht. Der Trog wird durch die Oeffnungen *SS* mit Farbe beschickt und entleert. *D* und *E* sind die mit dem Chassistuch überspannten Rahmen, welche von den Armen *aa* getragen werden. Diese greifen, wie schon oben gesagt worden, in die Ausschnitte *kk* ein und halten

Fig. 608.



den Rahmen so in einer festen Lage. An den Armen sind Holzschrauben *mmm* angebracht, die in die hölzerne Mutter *nn* eingreifen und so den Rahmen höher oder niedriger stellen lassen. Der Drucker kann dadurch das Streichtuch mehr oder weniger in die Farbe eindrücken, je nachdem das augenblickliche Bedürfniß es erfordert. In Fig. 609 ist der Apparat in umgekehrter Lage gezeichnet, um die Tücher und die Vertiefung zwischen den beiden Chassis zu zeigen. Diese ist so gearbeitet, daß sie auf die Leiste *f* im unteren Theile des Apparats paßt.

Fig. 609.

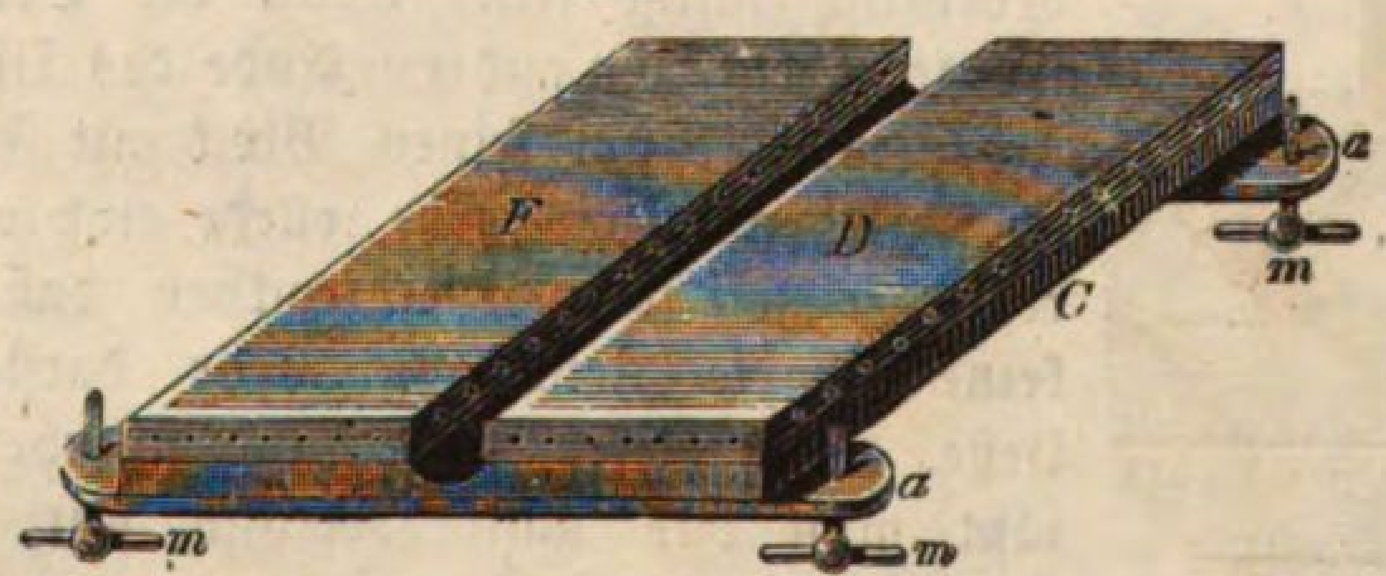
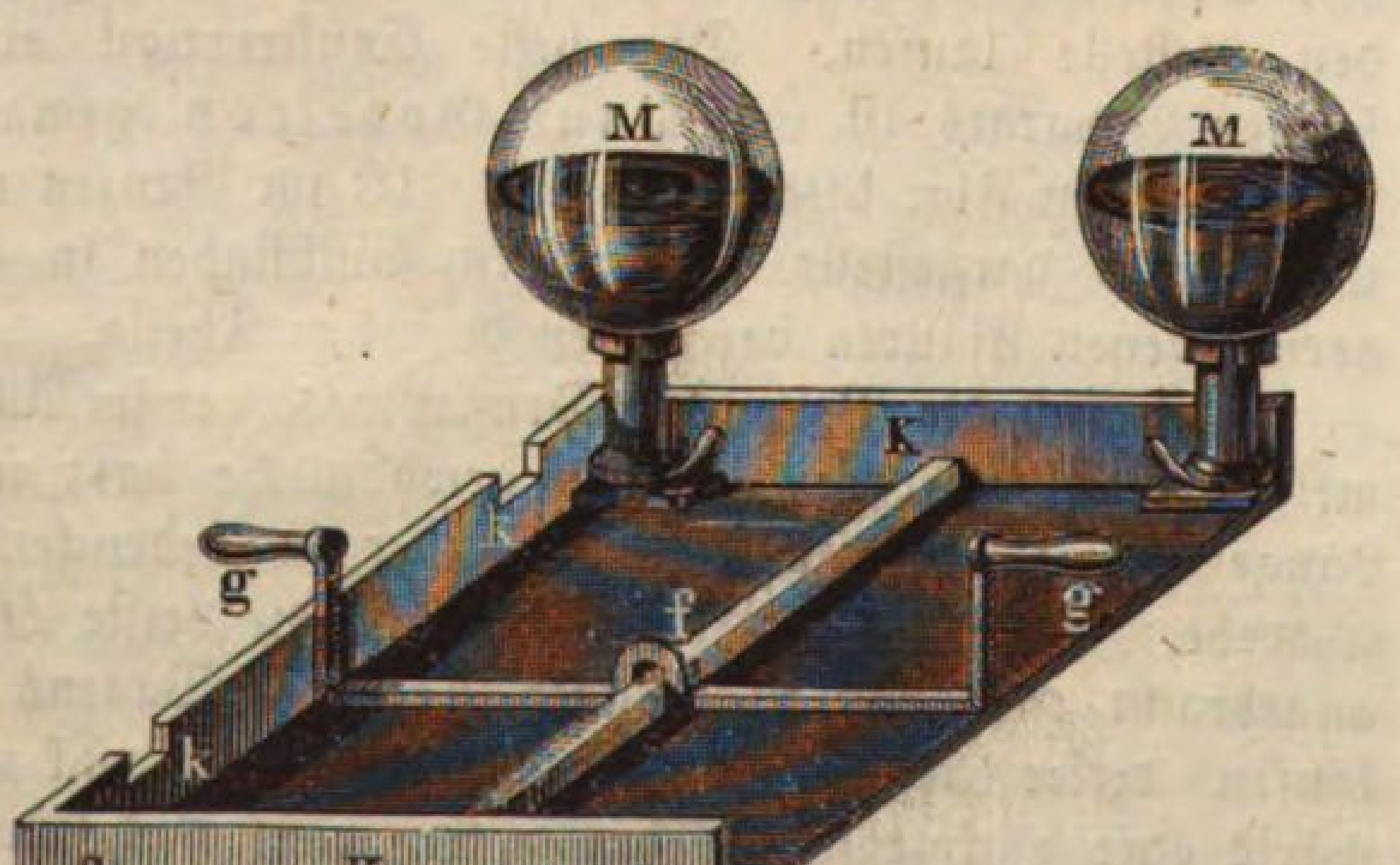


Fig. 610.



In einer Ecke des Farbebehälters sind kugelförmige Farbreservoirs angebracht, ihre Oeffnung ist abwärts gekehrt und durch die Flüssigkeit im Kasten abgesperrt. Sobald der Spiegel der Flüssigkeit aber durch den Verbrauch sinkt, tritt eine Quantität Luft in die Kugeln und läßt ein eben so großes Volum Farbe ausfließen. Man hat auf diese Weise stets ein constantes Niveau.

Zum Umrühren der Farbe ist ein gebogener Stab mit den beiden Handgriffen *gg* angebracht. Man braucht diesen nur einige Mal hin und her zu ziehen, um die Flüssigkeit zu bewegen, ohne genöthigt zu sein, den oberen Theil des Apparats abzunehmen.

Um die Farbe auf dem Tuche auszubreiten, hat man die kleine Walze *ll*, die entweder aus einem oder aus mehreren Stücken besteht.

An dem Wagen *G* ist das Brett *P* in schiefer Richtung befestigt, dieses dient dazu, zu verhindern, daß nicht einzelne Tropfen Farbe, welche leicht beim Abnehmen des Blockes von dem Streichtuche abspritzen, auf das unter dem Wagen liegende zu bedruckende Zeug fallen.

Dieser Apparat läßt sich für jede Art des Holzdrucks anwenden; man kann ihn für beliebig viele Farben einrichten und sowohl gewöhnlichen, als auch Irisdruck damit ausführen.

Der Holzstock wurde in der Kattundruckerei von cylinderförmigen Walzen von Metall, in denen die Muster vertieft eingeschnitten waren, verdrängt. Für manche Arten des Druckes fand sich jedoch, daß es vortheilhafter sei, Cylinder zu construiren, auf denen die Muster erhaben gearbeitet waren. Man bediente sich dazu hölzerner Walzen, auf denen die Muster in ähnlicher Weise wie auf dem Holzblock angebracht waren, und konnte diese durch Verwendung von Maschinen in Bewegung setzen und so den Druck auf rasche und leichte Weise ausführen.

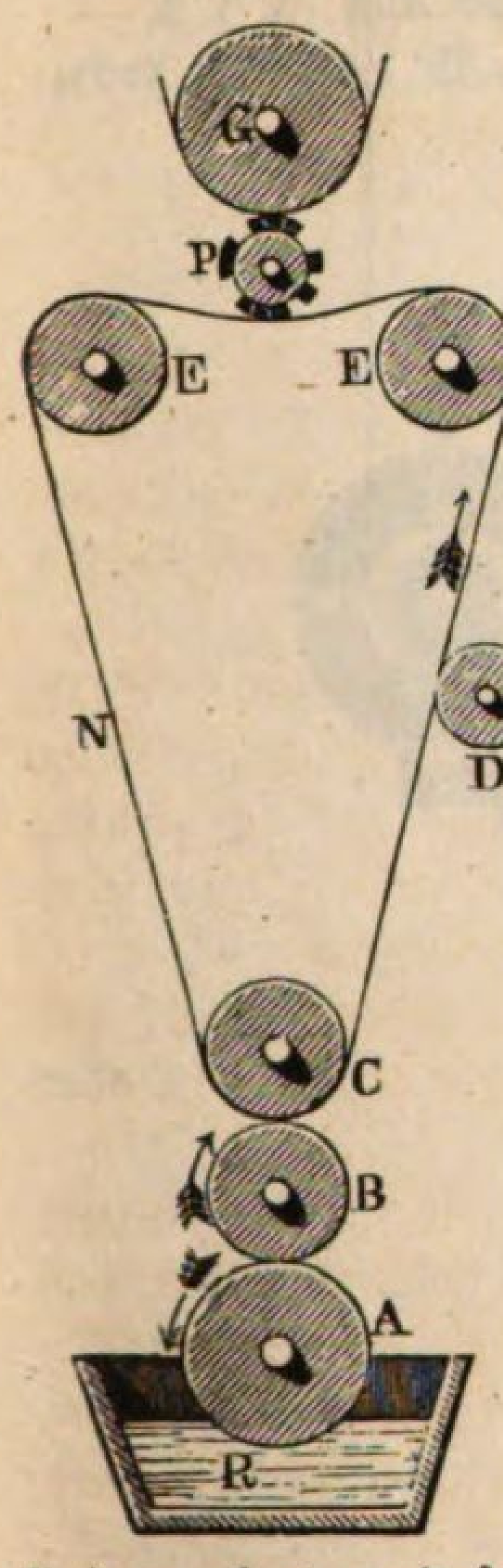
Persoz führt an, daß die Maschinen dieser Art in Frankreich erfunden seien und Plombinen genannt worden wären. Ein Drucker Namens Ebinger aus St. Denis nahm im Jahre 1800 ein Patent auf diese Erfindung und hoffte damit mit den englischen Fabrikan-

ten, welche schon seit mehreren Jahren Maschinerien angewandt hatten, die aber in Frankreich noch unbekannt waren, concurriren zu können. Diese Art des Drucks wird Oberflächendruck — surface printing — genannt, wahrscheinlich deshalb, weil die verdickte Farbe auf die Oberfläche eines wollenen Tuches gebracht wird, von der der Cylinder sie aufnimmt, indem er sich in Berührung mit diesem Tuche bewegt.

Die Vereinigung des hölzernen Cylinders mit erhaben gearbeitetem Muster mit vertieft gravirten Metallcylindern bildet die Union oder Mule machine; diese wurde im Jahre 1805 von **James Burton**, einem Mechaniker der Herren **Peel** u. Co. in Church, construirt.

Fig. 611 stellt die Einrichtung der Plombinen dar,

Fig. 611.



das endlose Tuch *N* erhält die Farbe aus dem Trog *R* durch die Walzen *AB*, welche durch ihre gegenseitige Reibung die Farbe gleichmäßig über die Oberfläche der Walze *B* ausbreiten. Bei der Walze *D* angelangt, wird die Farbe nochmals über die Oberfläche des Tuches *N* vertheilt. Das endlose Gewebe ging früher nur über 2 Walzen, von denen die eine bei *C* und die andere unmittelbar unter der Druckwalze *G* war. Es fand sich indessen, daß der Cylinder *P* bei dieser Einrichtung die Farbe nicht hinreichend annehme. Man brachte deshalb die beiden Walzen *EE*, welche in einer horizontalen Ebene liegen, an. Der Cylinder *P* erhält daher die Farbe nicht mehr von einer convexen Oberfläche, sondern von einem Theile des Zeuges, welcher sich durch den Druck an den Cylinder anlegt, und so mit einem größeren Theile desselben in Berührung kommt. Der Raum zwischen den beiden Walzen *EE* vertritt daher das Chassis, welches man beim gewöhnlichen Holzblock anwendet. Die zu bedruckenden Zeuge werden durch die Walzen *G* an den Cylinder *P* gedrückt und erhalten auf diese Weise ihre Muster.

Die Zeichnungen werden auf dem Cylinder entweder ausgeschnitten oder durch Eintreiben von kupfernen Stiften oder Streifen gebildet. Diese Methode des Druckens hat einen bedeutenden Vortheil vor der Anwendung des gravirten kupfernen Cylinders, wenn zwei oder mehrere Farben auf das Zeug gebracht werden sollen. Wenn man mit gravirten kupfernen Cylindern arbeitet, so ist der Theil des Musters, welcher mit dem ersten Cylinder gedruckt ist, stets einer Reibung des zweiten ausgesetzt, da die Theile, welche in dem ersten vertieft waren, auf dem zweiten erhaben sind, wodurch die Farbe an diesen Stellen nothwendiger Weise mehr oder weniger über ihre Grenzen ausgebreitet werden und daher die Feinheit der Zeichnung bis zu einem gewissen Grade verringert werden muß. Dieses kann nie stattfinden, wenn der zweite Cylinder ein erhaben gearbeitetes Muster hat. Die Cylinder, welche nach dem Princip der Holzstöcke construirt sind, haben auch den Vortheil, daß sie nie mit den Stellen des Zeuges, welche nicht bedruckt werden sollen, in Berührung kommen, die stets mehr oder weniger befleckt werden müssen, wenn man mit kupfernen Cylindern arbeitet, selbst wenn man die größten Vorsichtsmaßregeln anwendet, um die Farbe von den nicht gravirten Theilen des Cylinders zu entfernen. Man bedient sich des Oberflächendrucks namentlich, wenn man weiße und gelbe Farben auf blauem Grunde anbringen will.

Die hölzernen Cylinder haben indessen doch einen Nachtheil, den man bis jetzt noch nicht hat abstellen können. Wenn sie auch nicht die Farbe wie die Metallcylinder verwischen können, so wird doch die Farbe, welche durch eine gebogene Oberfläche aufgedruckt wird, selbst mehr oder weniger ausgebreitet und bleibt daher nicht eben so genau auf denselben Stellen, wie die, welche durch die vertieften Linien des gravirten Cylinders aufgedruckt wird.

Der Vortheil, daß der Block bloß mit den Stellen des Zeuges, welche die Farbe von ihm empfangen sollen, und weder mit dem weißen oder farbigen Grund, noch mit den übrigen Theilen des schon gedruckten Musters in Berührung kommt, hat dahin gewirkt, daß man viele Versuche angestellt hat, den Blockdruck selbst, in größter Vollkommenheit unter Mithülfe von Maschinen anwenden zu können. Man hat daher in letzter Zeit die cylindrische Form aufgegeben und ist zu platten Blöcken zurückgekommen. Diese wendet man in zwei verschiedenen Formen, mit dem **Pressendruck** und mit der **Perrotine**, an.

Fig. 612.



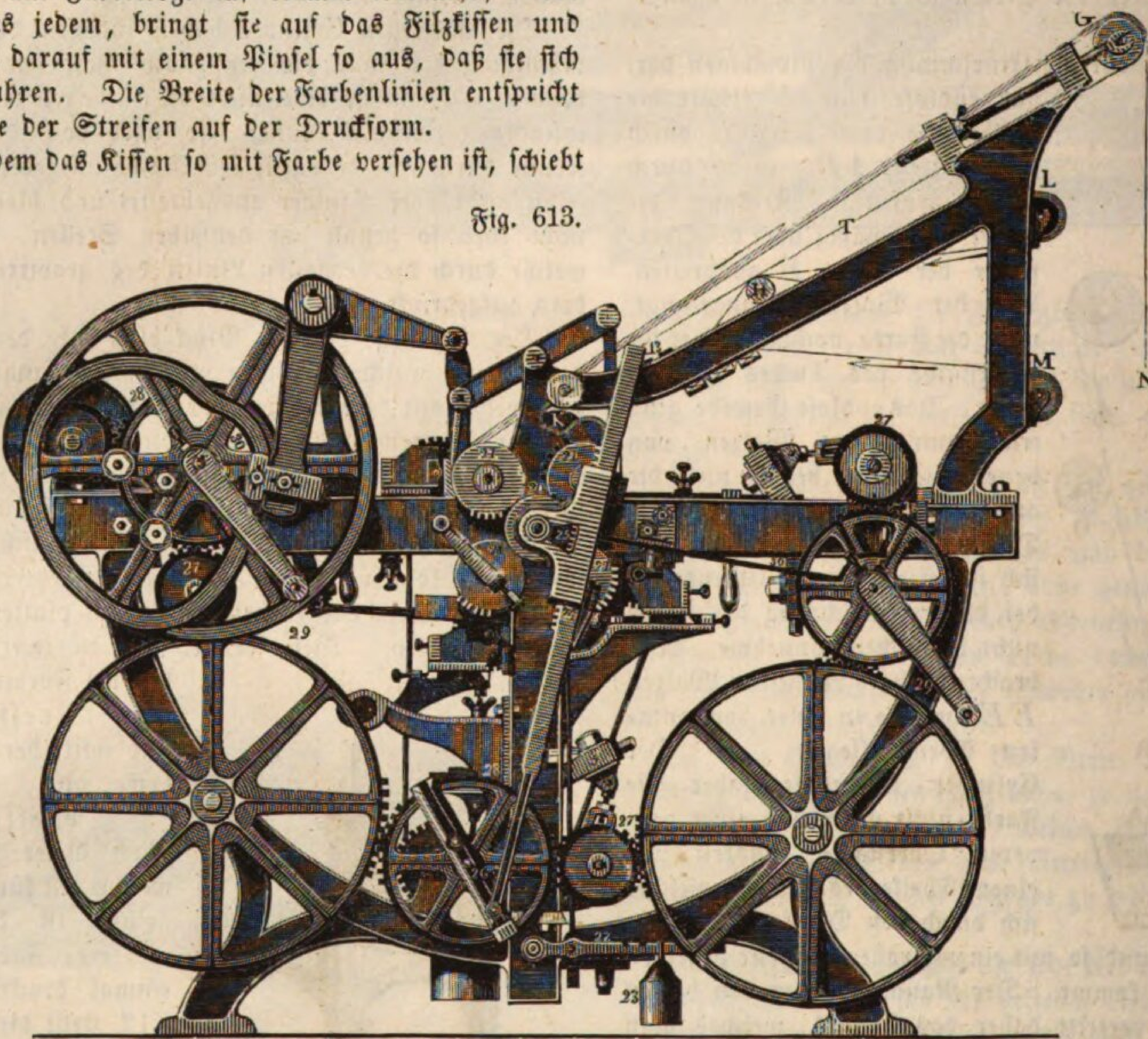
Pressendruck. Nach dieser Methode, welche erst kürzlich eingeführt ist, kann man mehrere Farben auf einmal drucken. Fig. 612 stellt die Einrichtung dieser Maschine dar. Der Block *a* besteht aus einer Holztafel von 2 1/2 Quadratfuß Größe, welche von einem eisernen Gestell so getragen wird, daß sie nach Belieben auf- und abgezogen werden kann. Die Oberfläche des Blocks ist in so viele, in rechten Winkeln zu der Ober-

fläche des Tisches stehende Streifen getheilt, als man Farben zu drucken wünscht. Wir wollen z. B. annehmen, man wolle 5 Farben auftragen. Die Streifen sind 6 Zoll breit, ihre Länge entspricht der Breite des zu druckenden Zeuges. Jeder Streifen druckt eine verschiedene Farbe, alle fünf zusammengenommen bilden das Muster.

Das Verfahren, mittelst dessen man die Farben auf die Druckform bringt, ist sehr einfach. In dem unteren Theil des hölzernen Rahmens *b* ist ein Kissen von Filz von der Größe der Druckform angebracht; nahe dabei befinden sich 5 kleine Tröge, welche die verdickte Farbe enthalten. Der Arbeiter nimmt mittelst einer Bürste, welche in alle Farbetröge auf einmal eintaucht, etwas davon aus jedem, bringt sie auf das Filzkissen und breitet sie darauf mit einem Pinsel so aus, daß sie sich nicht berühren. Die Breite der Farbenlinien entspricht der Breite der Streifen auf der Druckform.

Nachdem das Kissen so mit Farbe versehen ist, schiebt man den ganzen Rahmen auf eisernen Schienen vorwärts, bis er gerade unter die Druckform kommt, diese wird dann auf das Kissen herabgelassen, wodurch jeder der 5 Streifen seine richtige Farbe erhält. Nachdem dieses geschehen ist, wird die Druckform wieder aufgezogen, das Farbkissen bei Seite geschoben und das zu bedruckende Zeug unter die Form gebracht. Der Block wird darauf auf das Zeug herabgelassen und überträgt dadurch die Farben auf dieses. Er wird dann wieder aufgezogen, das Zeug 6 Zoll weiter vorwärts geschoben, das Kissen wieder mit Farbe versehen und diese auf die Druckform und von dieser wieder auf das Zeug über-

Fig. 613.



tragen. Da man das Zeug nur jedesmal so weit vorwärts schiebt, als die Breite eines Farbstreifens beträgt, so wird jeder Theil des Zeuges nach und nach mit allen Streifen der Druckform in Berührung kommen. Der Theil, welcher das erste Mal mit dem fünften Streifen gedruckt wird, bekommt das zweite Mal die Farbe vom vierten Streifen, das dritte Mal vom dritten, das vierte Mal vom zweiten und bei dem fünften Drucke vom ersten Streifen. An der Druckform sind ebenso wie bei dem gewöhnlichen Holzblocke Rapportstifte angebracht, um ein genaues Ineinandergreifen der verschiedenen Muster möglich zu machen. Diese Maschine arbeitet sehr hübsch und genau, wenn sie aufmerksam bedient wird; man darf dabei aber keine Mühe und Achtsamkeit sparen, wenn man gute Resultate erzielen will.

Die Perrotine. Diese Maschine, welche ihren Namen zu Ehren ihres Erfinders Perrot in Rouen erhielt, ist wohl eine der geistreichsten und vollkommensten Anwendungen der Mechanik auf dem Gebiete der Industrie. Sie wurde zuerst in den französischen Druckereien im Jahre 1834 eingeführt, sie ist aber seit der der Zeit vielfach verändert und verbessert. Fig. 613 stellt eine vordere Ansicht und Fig. 614 einen verticalen Durchschnitt dieser Maschine dar.

A ist ein massives eisernes Gestell, in dem alle Theile der Maschine ruhen. *BBB* sind eiserne vollkommen ebene Platten, über welche das endlose Gewebe, die Unterlage und das zu bedruckende Zeug circuliren; *CCC* sind Schieber, an die die Blockhalter 3 angeschraubt sind und welche die Holzblöcke 2 abwech-

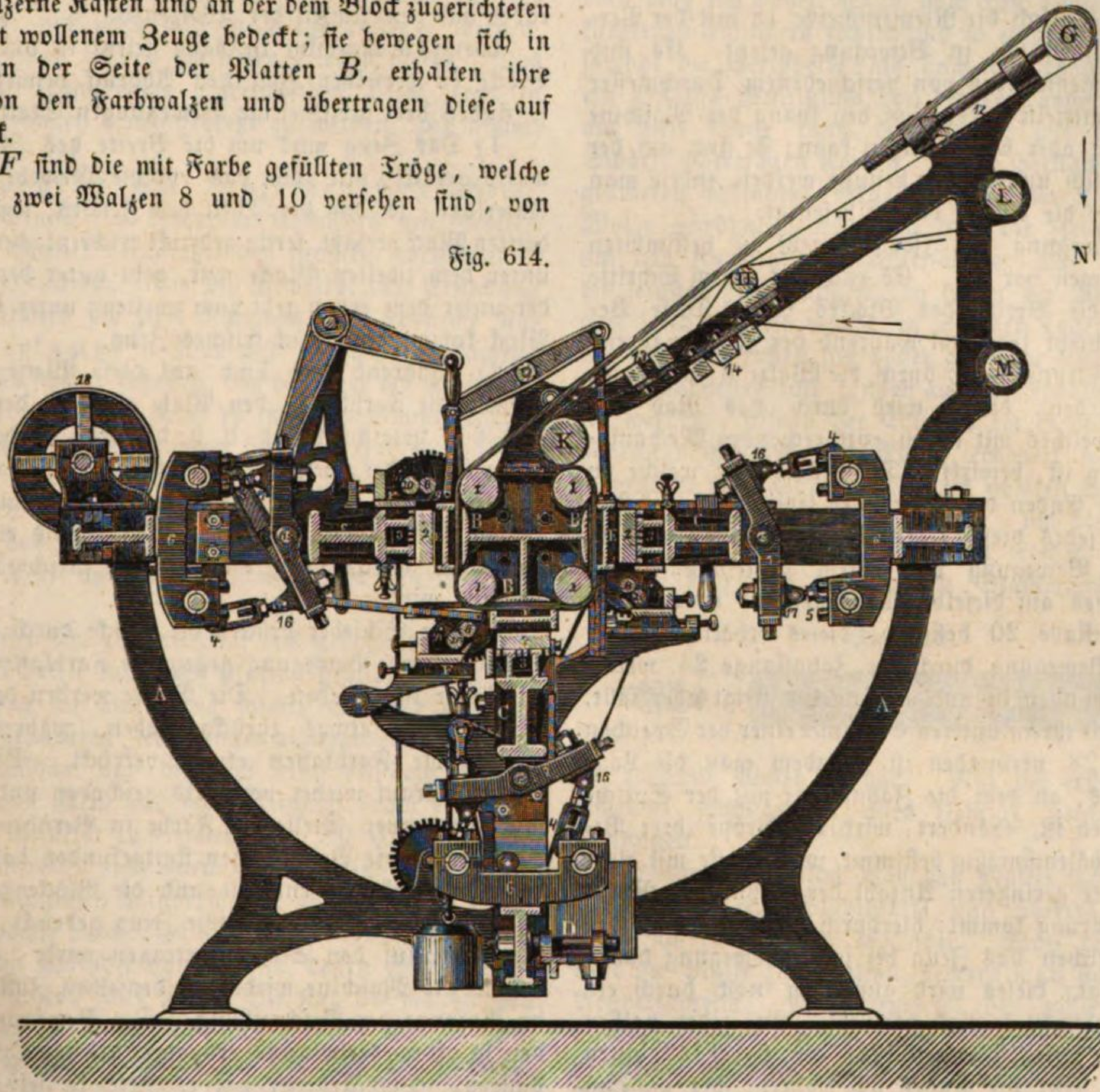
felnd gegen die wollene Oberfläche von *E*, von der sie ihre Farbe erhalten und gegen das zu bedruckende Zeug durch die Arme 4 und 5, deren Halter 6 auf dem Gestelle *A* ruht, und durch den Anker 7, der an 6 befestigt ist, drücken. Der untere dieser Schieber, welcher in verticaler Position steht, erhält durch sein eigenes Gewicht eine abwärts gehende Bewegung, die aber durch ein Gegengewicht regulirt wird.

EEE vertreten die Chassistücher, sie sind beweglich, mit Stangen und Balanciers verbunden und erhalten durch die Maschine ihre Bewegung; sie sind flache hölzerne Kasten und an der dem Block zugerichteten Seite mit wollenem Zeuge bedeckt; sie bewegen sich in Rillen an der Seite der Platten *B*, erhalten ihre Farbe von den Farbwalzen und übertragen diese auf den Block.

FFF sind die mit Farbe gefüllten Tröge, welche jeder mit zwei Walzen 8 und 10 versehen sind, von denen die letzte, indem sie in den Trog eintaucht, mit Farbe überzogen wird und diese auf die Walze 8, deren Oberfläche aus wollenem Zeug besteht, überträgt.

Diese theilen die Farbe wieder dem Tuche auf *E* mit, auf dem sie durch die feststehende Bürste 9 gleichmäßig vertheilt wird. Da es wichtig ist, die Quantität der Farbe, welche man dem Tuche geben will, nach Belieben reguliren zu können, so stehen die Walzen 10 in Verbindung mit den Hebeln 11, die, ihrerseits durch

Fig. 614.



Stellschrauben regulirt, einen mehr oder weniger großen Druck auf 10 ausüben, die Berührung zwischen 10 und 8 vergrößern oder verringern und so die Menge der Farbe reguliren.

Das endlose Gewebe, die Unterlage und das Zeug bewegt sich auf folgende Weise:

In den 4 Ecken zwischen den Platten *B* sind Walzen 1 angebracht, welche an jedem Ende eine Reihe von Nadelspitzen haben, wodurch das Zeug verhindert wird, sich zu verschieben, und wodurch die Bewegung desselben regelmäßig wird. Die Drehung der Walzen geschieht durch die Zahnräder 21, Fig. 613, welche an den äußeren Enden der Achse dieser Walzen angebracht sind. *G* ist eine Walze, welche das endlose Gewebe ausspannt, sie ruht mit den beiden Enden ihrer Achse in Lagern, welche am Ende der Schraube 12 angebracht sind, wodurch die Walze beliebig gestellt werden kann, je nachdem man dem Gewebe mehr oder weniger Spannung zu geben wünscht. *H* ist eine zweite Spannwalze, sie trägt das endlose Gewebe und die Unterlage. Auf der dritten Walze *K* treffen die beiden vorhergehenden mit dem zu bedruckenden Zeuge zusammen. *T* ist das endlose Gewebe, welches über *G*, *H* und *K*, dann über die erste Walze 1, über die Platte *B* und so fort in stetem Kreislauf geht.

L ist ein Cylinder, von dem die Unterlage abgewickelt wird, sie wird erst durch die Walze *H* gespannt, dann durch die Schienen 13 geglättet und vereinigt sich mit dem endlosen Gewebe, indem sie auf der Walze *K* ankommt.

M ist eine Rolle, von der das zu druckende Zeug abgewunden wird, es wird durch Schienen 14 ausgespannt und von Falten befreit, vereinigt sich bei *K* mit der Unterlage und dem endlosen Gewebe, geht mit diesen über die Walzen 1 und die Platten *B*, begleitet das endlose Gewebe, bis es an der Walze *G* ankommt, und geht von dort in der Richtung nach *N* in die Trockenräume.

Es bleibt nur noch übrig, den Gang der Maschine zu erklären: sie wird entweder durch Handarbeit mittelst einer Kurbel oder durch Dampfkraft mittelst einer Dampfmaschine, die durch die Riemenscheibe 18 mit der Perrotine verbunden ist, in Bewegung gesetzt Es sind mehrere Riemenscheiben von verschiedenem Durchmesser angebracht, mittelst derer man den Gang der Maschine verlangsamen oder beschleunigen kann; sie sind auf der Achse beweglich und können benutzt werden, indem man die eine oder die andere darauf befestigt.

Die Bewegung des Zeuges geht in bestimmten Zwischenräumen vor sich. Es rückt bei jedem Schritte gerade um die Breite des Blockes vor. Diese Bewegung geschieht jedesmal während der Zeit, während welcher die Farbtücher *E* durch die Walze 8 mit Farbe versehen werden; dieses wird durch das Rad 20, Fig. 613, welches mit einem entsprechenden Mechanismus versehen ist, bewirkt. Die Räder 21, welche an den äußeren Enden der Achsen der Cylinder 1 befestigt sind, haben jedes dieselbe Anzahl von Zähnen und erhalten ihre Bewegung von einem gemeinschaftlichen Rade, welches auf dieselbe Weise gezahnt ist und sich hinter dem Rade 20 befindet, dieses erhält eine abwechselnde Bewegung durch die Zahnstange 24, welche mit 25 verbunden ist und abwechselnd steigt oder fällt, indem sie mit ihrem unteren Ende mit einer der Speichen des Rades 28 verbunden ist. Indem man die Lage des Punktes, an dem die Zahnstange mit der Speiche 26 verbunden ist, abändert, wird die Größe ihrer Bewegung verhältnißmäßig bestimmt, wodurch sie mit einer größeren oder geringeren Anzahl der Zähne des Rades 20 in Berührung kommt; hierdurch wird die Länge des Weges, welchen das Zeug bei jeder Bewegung durchläuft, bedingt; dieses wird außerdem noch durch ein bei *D* angebrachtes Rad regulirt. Bei jeder halben Umdrehung dieses letzteren hebt der Hebel 22 einen Halter und setzt die Räder 21 während der anderen halben Umdrehung außer Wirksamkeit; aber da in dem Gange dieser Räder unausbleiblich eine rückwärts schreitende Bewegung eintreten müßte, so ist an einer Scheibe, welche auf der Achse des Rades 20 befestigt ist, ein Sperrhaken und ein Messingdraht angebracht, welcher, nachdem er anderthalb oder zwei Umdrehungen um die Achse gemacht hat, durch das Gewicht 23 gespannt wird und so hinreichenden Widerstand gegen ein Zurückgehen bietet.

Der nächste Punkt, welcher zu betrachten ist, ist die Bewegung der Schieber *C* mit den Holzblöcken, diese werden durch die Räder 27 und 28 in Verbindung mit den größeren Rädern 29 betrieben. Um ihre Wirkung nach Belieben zu verändern, sowohl um die Blöcke mehr oder weniger stark gegen die Farbtücher zu pressen, damit sie die richtige Quantität Farbe aufnehmen, als auch um den richtigen Druck auf das Zeug zu geben, braucht man nur die Verbindungspunkte 16 und 17 auf eine größere oder geringere Entfernung an den Punkt zu bringen, welcher den Mittelpunkt der Oscillation der Balanciers, durch die die Schieber bewegt werden, bildet.

Die Bewegung der Schieber wird durch die Excentrik *J* 30 controlirt, welche sie alle drei treibt, indem sie eine Achse, mit welcher sie alle drei verbunden sind, in Bewegung setzt.

Die Farbwalzen erhalten ihre Bewegung durch Zahnräder auf den Achsen der Walzen 8.

Wenn die Maschine in Gang gesetzt ist und die drei Blöcke zu derselben Zeit den Abdruck bewirkt haben, so finden drei gleichzeitige Bewegungen Statt.

1) Das Zeug wird um die Breite des Blocks vorwärts gerückt, mit ihm das endlose Gewebe und die Unterlage, so daß der Theil des Zeuges, welcher den dritten Block verläßt, fertig gedruckt erscheint; der, welcher unter dem zweiten Blocke war, geht unter den dritten, der unter dem ersten geht zum zweiten; unter den ersten Block kommt ein Stück frisches Zeug.

2) Während das Tuch auf diese Weise vorrückt nehmen die Farbkasten den Platz ein, an dem sie in Fig. 614 gezeichnet sind, d. h. der erste an der rechten Seite steigt, der zweite bewegt sich von links nach rechts, der dritte geht abwärts. Bei dieser Bewegung drücken sie sämmtlich gegen die Farbwalzen 8 und erhalten so die Farbe, welche durch die Bürste 9 gleichmäßig ausgebreitet wird.

3) Die Schieber drücken die Blöcke durch eine vorwärts gehende Bewegung gegen die Farbkasten, um sie mit Farbe zu versehen. Die Blöcke werden dann durch die Schieber etwas zurückgeschoben, während dessen werden die Farbkasten etwas verrückt. Die Blöcke werden darauf wieder vorwärts geschoben und kommen mit einer neuen Stelle der Farbe in Berührung.

Wenn diese Bewegungen stattgefunden haben, werden die Farbkasten entfernt und die Blöcke gegen das auf den Platten *B* befindliche Zeug gedrückt, wodurch die Farbe auf den Stoff übertragen wird. Hierdurch kommt die Maschine wieder in denselben Zustand, wie im Anfange der Beschreibung. Die Bewegungen werden so oft wiederholt und erneuert, als die Operationen dauern. Der Arbeiter hat es stets in seiner Macht, das Verrücken des Zeuges zu unterbrechen, während die Bewegung der Blöcke und Farbkasten fortdauert, so daß die Farbe, so oft man will, auf dieselbe Stelle des Zeuges aufgetragen werden kann.

Im Jahre 1844 stellte Perrot eine Maschine nach demselben Princip, die gleichzeitig vier Farben druckt, auf.

Bei Anwendung der Perrotine wird im Vergleich zu der Handarbeit eine große Ersparniß erzielt, während die Schönheit der Ausführung nichts zu wünschen übrig läßt. Zwei Arbeiter bedrucken täglich 1500 bis 2000 Ellen Zeug mit drei Farben; dieses würde fünfundzwanzig Drucker und eben so viele Streichjungen erfordern.

Kattundruck mit Kupferplatten. Um feinere Muster, als man in Holz ausschneiden konnte, dru-

cken zu können, wurden im Jahre 1770 gravirte Kupferplatten eingeführt und auf dieselbe Weise benutzt, wie es noch heute beim Papierdruck geschieht. Diese Methode ist aber längst durch die kupfernen Cylinder verdrängt worden und hat nur noch geschichtliches Interesse. Der Unterschied zwischen diesem System und dem des Blocks besteht darin, daß die Zeichnungen in der Platte oder in dem Cylinder vertieft gearbeitet sind, während sie auf dem Block erhaben sind. Indem man daher mit der Platte oder dem Cylinder druckt, muß die Oberfläche zuerst mit Farbe bedeckt und dann der Theil der letzteren, welcher an der Oberfläche befindlich ist, auf mechanischem Wege entfernt werden, so daß sie nur in den vertieften Stellen bleibt. Das Zeug erhält dann einen hinreichenden Druck, um in alle Vertiefungen hineingepreßt zu werden, und nimmt so die Farbe auf.

Kattundruck mit kupfernen Cylindern. Die Einführung des kupfernen Cylinders mit vertieft gravirtem Muster veranlaßte den größten Fortschritt in der Kattundruckerei. Um die Priorität der Erfindung desselben streiten sich zwei Nationen, ein Franzose Namens Oberkampf in Jouy und ein Schotte Namens Bell. Es scheint indessen, daß die Ehre der Erfindung dem Letzteren gebühre, denn es ist als bestimmt nachgewiesen, daß Bell's Apparat schon im Jahre 1785 in Lancashire gebraucht wurde, während Oberkampf den seinigen erst im Jahre 1800 aufstellte. Er hat aber jedenfalls das Verdienst, ihn in Frankreich eingeführt zu haben, wenn auch die Erfindung nicht von ihm herrührt.

Die ersten Cylinder wurden aus gebogenen und zusammengelötheten kupfernen Platten gebildet; es ist ersichtlich, das die Gravirung solcher Cylinder mit feineren und genaueren Zeichnungen außerordentlich schwierig und mühsam und demnach selbst bei dem größten Aufwand von Fleiß und Geschicklichkeit kaum ein vollkommenes Resultat zu erzielen ist. Die Cylinder werden jetzt entweder aus einem Stück massiven Kupfers, welches vollkommen cylinderförmig abgedreht und in seiner Längenachse durchbohrt ist, dargestellt, oder man gießt einen hohlen Cylinder von Kupfer, dessen Seitenwände wenigstens 1 Zoll stark sind. Sie sind 30 bis 40 Zoll lang und haben einen Durchmesser von 4 bis 12 Zoll. Statt die ganze Oberfläche der Cylinder zu graviren, prägt man jetzt das Muster in dieselben ein. Das Princip dieser Erfindung ist dasselbe, welches Perkins zur Vervielfältigung der Platten anwandte, welche zum Drucken der Banknoten dienen. Man macht zu dem Zwecke zuerst eine Zeichnung des Musters von der Größe des Cylinders und richtet dieselbe so ein, daß die Linien an den Seiten des Blattes sich einander decken; wenn man diese dann um einen Cylinder legt, so wird sie als ein fortlaufendes Ganzes erscheinen. Man braucht von dieser Zeichnung nur einen Theil, vielleicht eine Breite von 3 Zoll auszuführen.

Man verschafft sich dann einen Cylinder von weichem Stahl, der ungefähr 3 Zoll lang ist und einen Durchmesser von 1 Zoll hat, und schneidet das Muster genau nach der Zeichnung in diesen ein. Der Stahl wird darauf gehärtet und in eine Maschine neben einem anderen Cylinder von weichem Stahl, der genau dieselben Dimensionen hat, eingespannt. Indem man diese beiden unter beträchtlichem Drucke sich gegen einander drehen läßt, werden die erhabenen Stellen des ersten Cylinders in den zweiten hineingepreßt; man erhält daher einen Abdruck der Zeichnung auf dem Cylinder, wobei alle die Stellen, welche in dem ersten vertieft waren, erhaben erscheinen. Der zweite Cylinder wird ebenfalls gehärtet; mit ihm kann man dann die ganze Zeichnung, selbst bis auf die feinsten Linien auf den Kupfercylinder übertragen. Die Größe des stählernen Cylinders muß sich daher genau nach den Dimensionen des kupfernen Cylinders richten und so eingerichtet sein, daß sowohl die Peripherie als auch die Länge des einen ein genaues Multiplum von der des anderen ist; nur auf diese Weise kann das Muster mit hinreichender Schärfe übertragen werden. Die Oberfläche des zuerst gravirten Cylinders verhält sich zu der der kupfernen Walze gewöhnlich wie 1 zu 50; die Zeichnung wird um das Funfzigfache vervielfältigt; man kann daher die feinsten Zeichnungen, an denen ein Graveur Monate lang arbeiten würde, in wenigen Tagen vollenden. Die Cylinder lassen sich daher zu einem weit geringeren Preise darstellen und können auf das Genaueste gearbeitet werden. Wenn der Cylinder im Gebrauch so weit abgenutzt ist, daß das Muster erneuert werden muß, so braucht man ihn nur mit dem zweiten Stahlcylinder durch die Maschine gehen zu lassen, um die Zeichnung mit aller Schärfe und Genauigkeit wieder herzustellen.

Fig. 615 stellt den zweiten Stahlcylinder A und

Fig. 615.



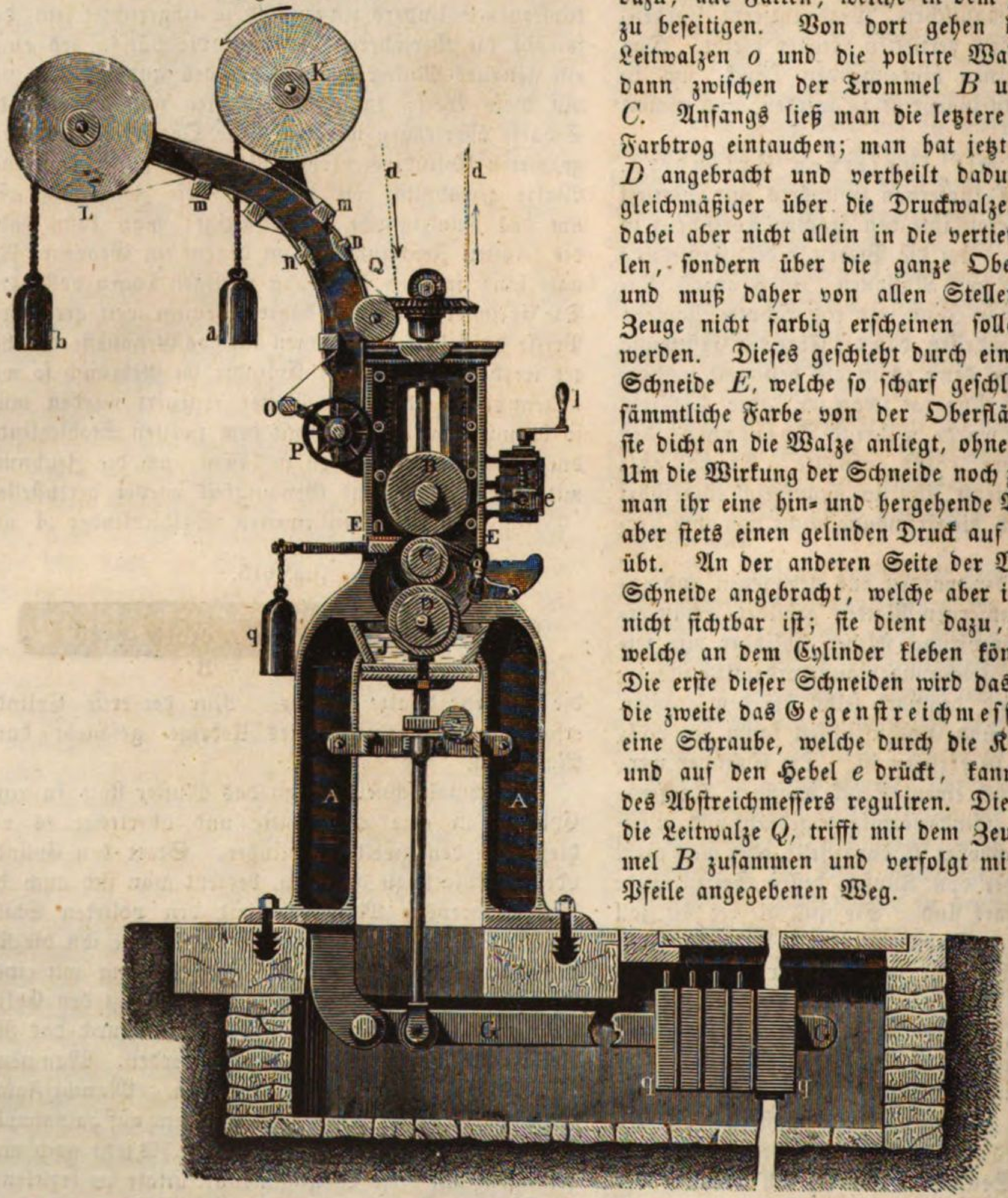
die kupferne Walze B dar. Nur der erste Cylinder erfordert Handarbeit, alles Uebrige geschieht durch Maschinen.

Manchmal schneidet man das Muster statt in einen Cylinder in eine Stahlplatte und überträgt es von dieser auf den zweiten Cylinder. Statt den Cylinder oder die Platte zu graviren, bedient man sich auch des Aetzverfahrens. Man erwärmt den polirten Stahlcylinder, bedeckt ihn mit einem Firniß, wie ihn die Kupferstecher gebrauchen, radirt die Zeichnung mit einem Diamanten oder einer Stahlspitze und legt den Cylinder dann in Salpetersäure, wodurch die durch das Radiren bloßgelegten Stellen eingeätzt werden. Man nennt dieses Verfahren das Guillochiren. Manche Fabrikanten haben auch versucht, die Zeichnung auf galvanoplastischem Wege zu erzeugen; es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, auf diese Weise gute Resultate zu erzielen.

Die einfachste Maschine für den Walzendruck ist die in Fig. 616 dargestellte; sie wurde von Huguenin construirt. Alle übrigen Maschinen für mehre Farben haben im Wesentlichen dieselbe Construction und sind nur Vervielfältigungen dieses Apparats. A ist das eiserne Gerüst, C die Druckwalze, welche einerseits gegen die Trommel B, andererseits gegen die Farbwalze D drückt. Die letztere ist mit dickem wollenen Zeug überzogen und liegt in dem Farbtroge J. Die Wal-

zen werden theils durch Friction, theils durch ein Räderwerk getrieben. Der Farbtrog ruht auf einer Platte, welche durch eine darunter befindliche Schraube auf- oder abwärts bewegt werden kann. Die Trommel *B* wird durch ein Schraubenwerk gegen die Walze *C* gepreßt. *GG* sind Hebel, welche sich gewöhnlich unter der Flur des Raumes befinden und durch die Gewichte *qq* beschwert werden; sie dienen dazu, die Walze *C* aufwärts gegen *B* zu pressen. *L* ist eine Trommel, auf welche das zu druckende Zeug gerollt ist; sie ist mit einem Gegengewicht *b* versehen, um das Zeug in einer möglichst großen Spannung zu erhalten. *K* ist eine zweite Walze mit einem Gegengewicht *a* für die Unterlage. Die letztere begleitet das Zeug und verhindert, daß das endlose Gewebe *dd* mit Farbe beschmutzt werde. In vielen Druckereien läßt man aber die Unterlage fort und das Zeug nur über das endlose Gewebe gehen. Das Zeug und die Unterlage gehen, nachdem sie von den Walzen abgewunden sind, über die Schienen *mm nn*; diese haben diagonale Rillen, welche von der Mitte nach den Enden zu laufen, und dienen dazu, alle Falten, welche in dem Zeuge sein könnten, zu beseitigen. Von dort gehen die Zeuge über die Leitwalzen *o* und die polirte Walze *P* und passiren dann zwischen der Trommel *B* und der Druckwalze *C*. Anfangs ließ man die letztere unmittelbar in den Farbtrog eintauchen; man hat jetzt aber die Farbwalze *D* angebracht und vertheilt dadurch die Farbe weit gleichmäßiger über die Druckwalze. Die Farbe wird dabei aber nicht allein in die vertieft gearbeiteten Stellen, sondern über die ganze Oberfläche ausgebreitet und muß daher von allen Stellen, welche auf dem Zeuge nicht farbig erscheinen sollen, wieder entfernt werden. Dieses geschieht durch eine elastische stählerne Schneide *E*, welche so scharf geschliffen ist, daß sie die sämmtliche Farbe von der Oberfläche entfernt, indem sie dicht an die Walze anliegt, ohne aber diese zu ritzen. Um die Wirkung der Schneide noch zu unterstützen, giebt man ihr eine hin- und hergehende Bewegung, wobei sie aber stets einen gelinden Druck auf die Druckwalze ausübt. An der anderen Seite der Walze ist eine zweite Schneide angebracht, welche aber in unserer Zeichnung nicht sichtbar ist; sie dient dazu, die kleinen Fasern, welche an dem Cylinder kleben könnten, zu entfernen. Die erste dieser Schneiden wird das Abstreichmesser, die zweite das Gegenstreichmesser genannt. Durch eine Schraube, welche durch die Kurbel *l* gedreht wird und auf den Hebel *e* drückt, kann man die Stellung des Abstreichmessers reguliren. Die Unterlage geht über die Leitwalze *Q*, trifft mit dem Zeuge unter der Trommel *B* zusammen und verfolgt mit ihm den durch die Pfeile angegebenen Weg.

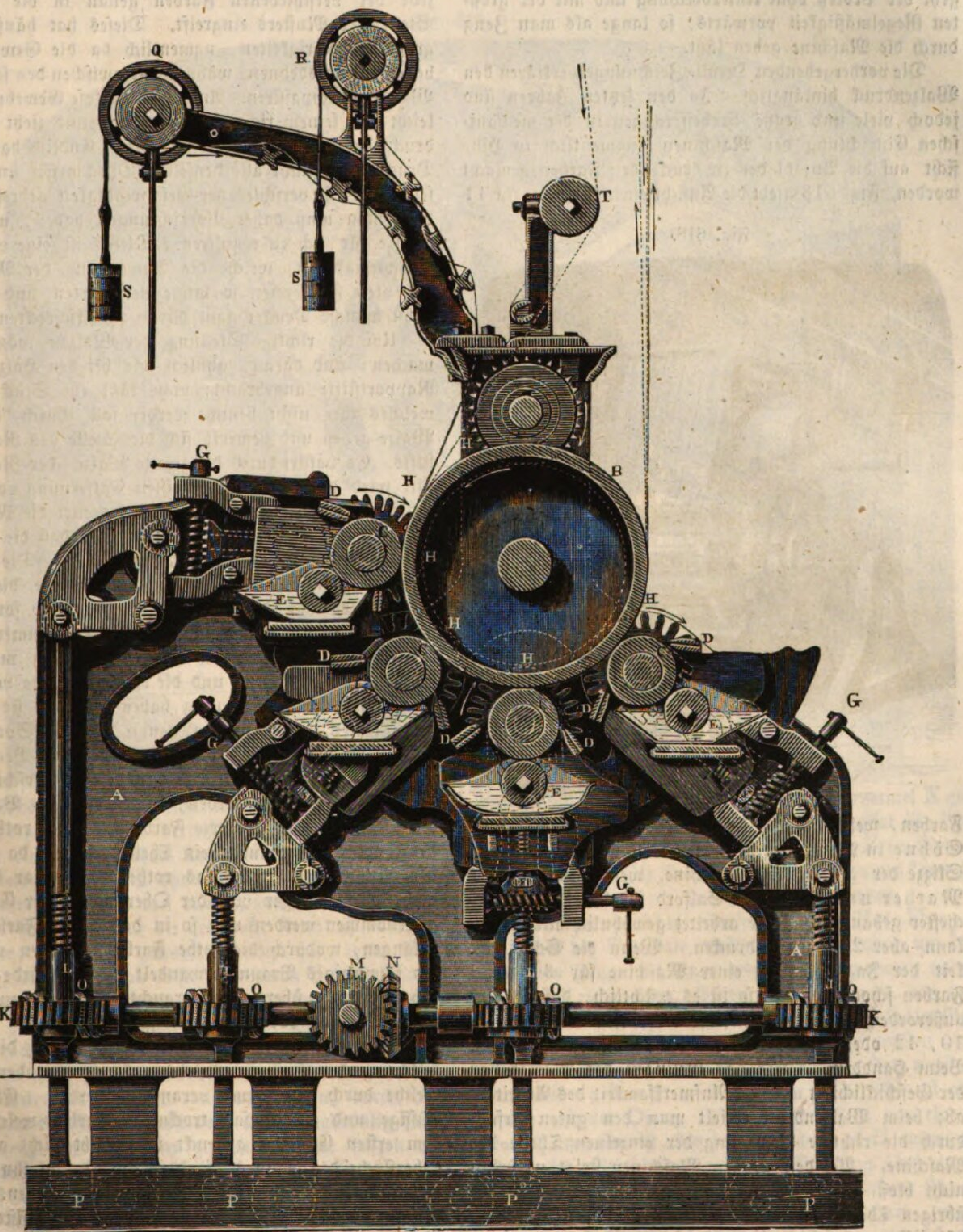
Fig. 616.



Französische Maschine für 4 Farben. Die Fig. 617 zeigt eine complicirtere Maschine, theils in Vorderansicht, theils im Durchschnitte. Die Theile, welche mit punktirten Linien bezeichnet sind, dienen namentlich dazu, die Bewegung zu ertheilen. *AA* ist das Gestell, *B* die große Trommel, *C* die Cylinder, *D* die Streichmesser, *E* die Farbtröge mit den Farbwalzen; die letzteren können nach Belieben durch die Schrauben *F* gestellt werden; *G* Schrauben mit endlosem Gewinde, um den Druck der Walzen gegen einander zu reguliren; *H* Zahnräder und Getriebe, um die Walzen in Bewegung zu setzen; *J* die große Welle; *K* sind Zahnräder, welche auf der Achse von *L* angebracht sind und dazu dienen, eine Verbindung zwischen den Lagern der Walzen und den Hebeln darzustellen; das Zahnrad *M* sitzt auf dem Hauptschaft *J* und greift in das conische Rad *N*, wodurch es die endlosen Schrauben *O*, welche in die Zahnräder *K* eingreifen, in Bewe-

gung setzt; P sind Hebel, welche unter der Flur liegen und je nach dem erforderlichen Drucke mit Gewichten beschwert sind; das Zeug befindet sich auf der Trommel Q, die Unterlage auf R, beide werden durch die Gegengewichte S in Spannung erhalten; T ist eine Leitwalze für das endlose Gewebe. Der Gang dieses Me-

Fig. 617.

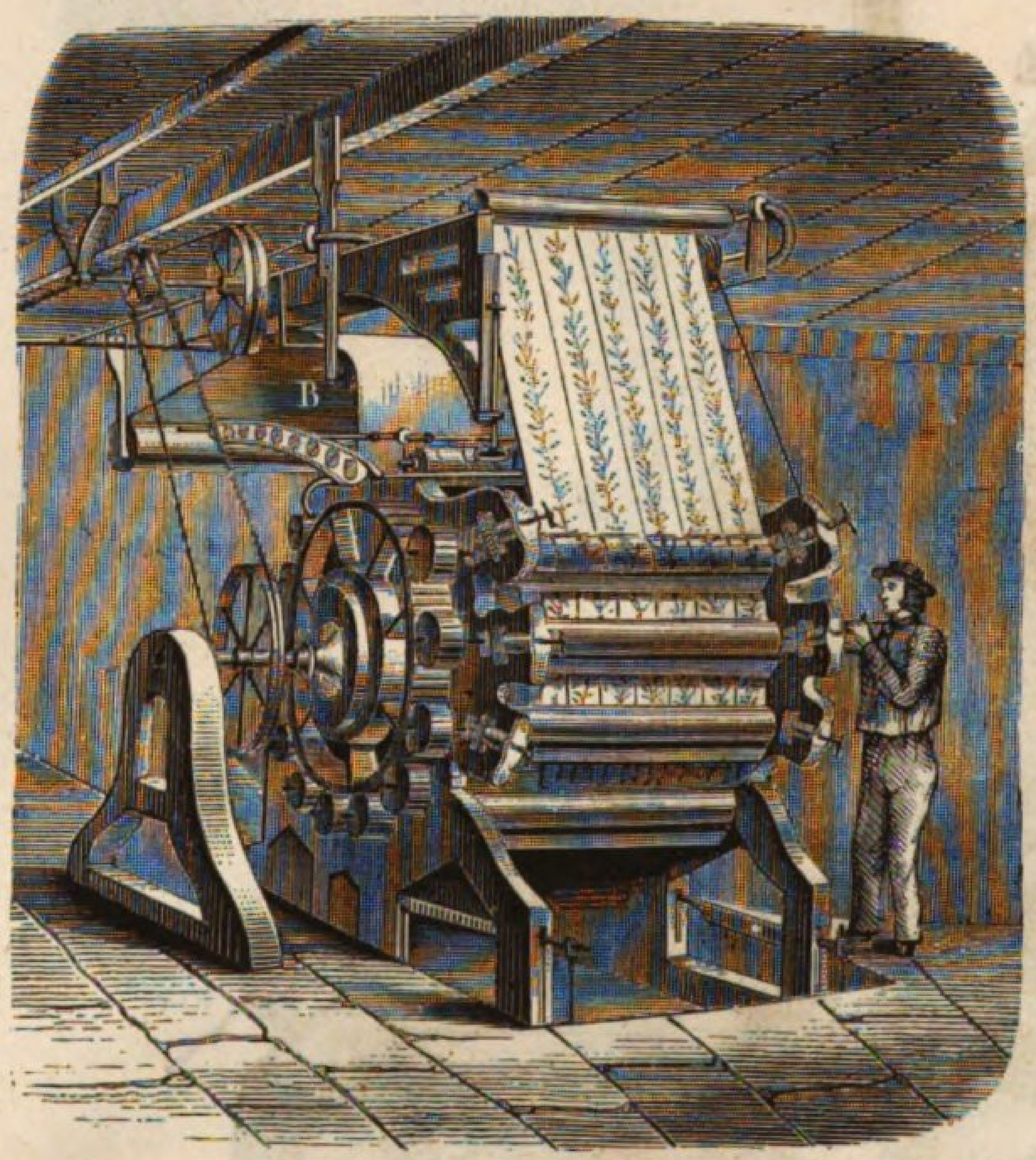


chanismus ist derselbe wie der der vorigen Maschine; jeder der 4 Cylinder C enthält nur einen Theil des Musters, jedoch so, daß die Summe derselben das ganze Muster bildet. Wenn man annimmt, die 4 Farben des Musters seien roth, blau, gelb oder lilla, so druckt der eine die rothen, der andere die blauen, der dritte

die gelben, der vierte die lillafarbigen Stellen des Musters. Es erfordert viel Mühe und Sorgfalt, die Cylinder gegen einander so zu stellen, daß die verschiedenen Theile des Musters genau an ihre richtige Stelle kommen. Wenn dieses aber einmal geschehen ist, so geht der Proceß ohne Unterbrechung und mit der größten Regelmäßigkeit vorwärts, so lange als man Zeug durch die Maschine gehen läßt.

Die vorhergehenden Detail-Zeichnungen erklären den Walzendruck hinlänglich. In den letzten Jahren sind jedoch viele und große Verbesserungen in der mechanischen Einrichtung der Maschinen, namentlich in Hinsicht auf die Anzahl der zu druckenden Farben gemacht worden. Fig. 618 giebt die Ansicht einer Maschine für 11

Fig. 618.



Farben, welche in der Fabrik der Herren Hoyle und Söhne in Manchester benutzt wird, und Fig. 619 eine Skizze der großartigen Maschine, welche von Herren Mather und Platt in Salford für Leese in Manchester gebaut ist. Diese arbeitet gewöhnlich mit 18, sie kann aber 20 Farben drucken. Wenn die Schwierigkeit der Ingangsetzung einer Maschine für 3 oder 4 Farben schon groß ist, so ist es ersichtlich, daß es eine außerordentliche Sorgfalt erfordert, eine Maschine für 10, 12 oder selbst 20 Farben in Betrieb zu bringen. Beim Handdruck hängt das Gelingen des Werkes von der Geschicklichkeit und der Aufmerksamkeit des Arbeiters ab; beim Walzendruck erzielt man den guten Erfolg durch die richtige Bewegung der einzelnen Theile der Maschine. Bei den großen Maschinen steigt natürlich nicht bloß die Anzahl der Walzen, sondern auch die übrigen Theile der Maschine nehmen in demselben Verhältnisse zu, da jeder Cylinder seinen Farbentrog, seine Farbenwalze, sein Abstreichmesser, sein Gegenstreichmesser und die übrigen dahin gehörenden Theile haben muß. Eine große Maschine dieser Art ist daher ein sehr complicirter Mechanismus und erfordert die genaueste Aufmerksamkeit und eine sehr sorgsame Regulirung. Der Werkmeister hat nicht allein darauf zu achten, daß die einzelnen Theile für jede Farbe vollkommen richtig gestellt seien, sondern er muß auch die Bewegung eines jeden einzelnen Theiles so einrichten, daß jede der verschiedenen Farben genau in die richtige Stelle des Musters eingreift. Dieses hat häufig sehr große Schwierigkeiten, namentlich da die Gewebe sich bedeutend ausdehnen, während sie zwischen den schweren Walzen durchpassiren. Auch das endlose Gewebe weicht leicht von seinem richtigen Gange ab und zieht das zu druckende Zeug dann mit sich fort. Endlich haben die Druckwalzen nicht alle denselben Durchmesser und müssen daher mit verschiedener Geschwindigkeit gedreht werden; man muß daher Vorrichtungen haben, um jede Walze für sich zu reguliren. Dieses ist eine von den Schwierigkeiten, welche die Anwendung der Maschine für viele Färbereien so lange verzögerten und welche selbst manche Drucker ganz davon zurückschreckten.

Um die richtige Stellung der Walzen möglich zu machen, sind daran, ähnlich wie bei den Holzstöcken, Rapportstifte angebracht; man läßt ein Stück Zeug, welches aber nicht benutzt werden soll, durch die erste Walze gehen und bemerkt sich die Stelle des Rapportstifts. Es passirt durch die zweite Walze, der Rapportstift wird dann in einer gewissen Entfernung von dem ersten seine Stelle zeichnen. Man arretirt die Maschine und stellt die Walze durch Versuche, so daß die beiden Stellen der Rapportstifte zusammenfallen. Die beiden ersten Walzen sind dann im richtigen Gange, die dritte Walze wird nach der zweiten gestellt und so fort, bis alle Rapportstifte auf der richtigen Stelle zusammenfallen.

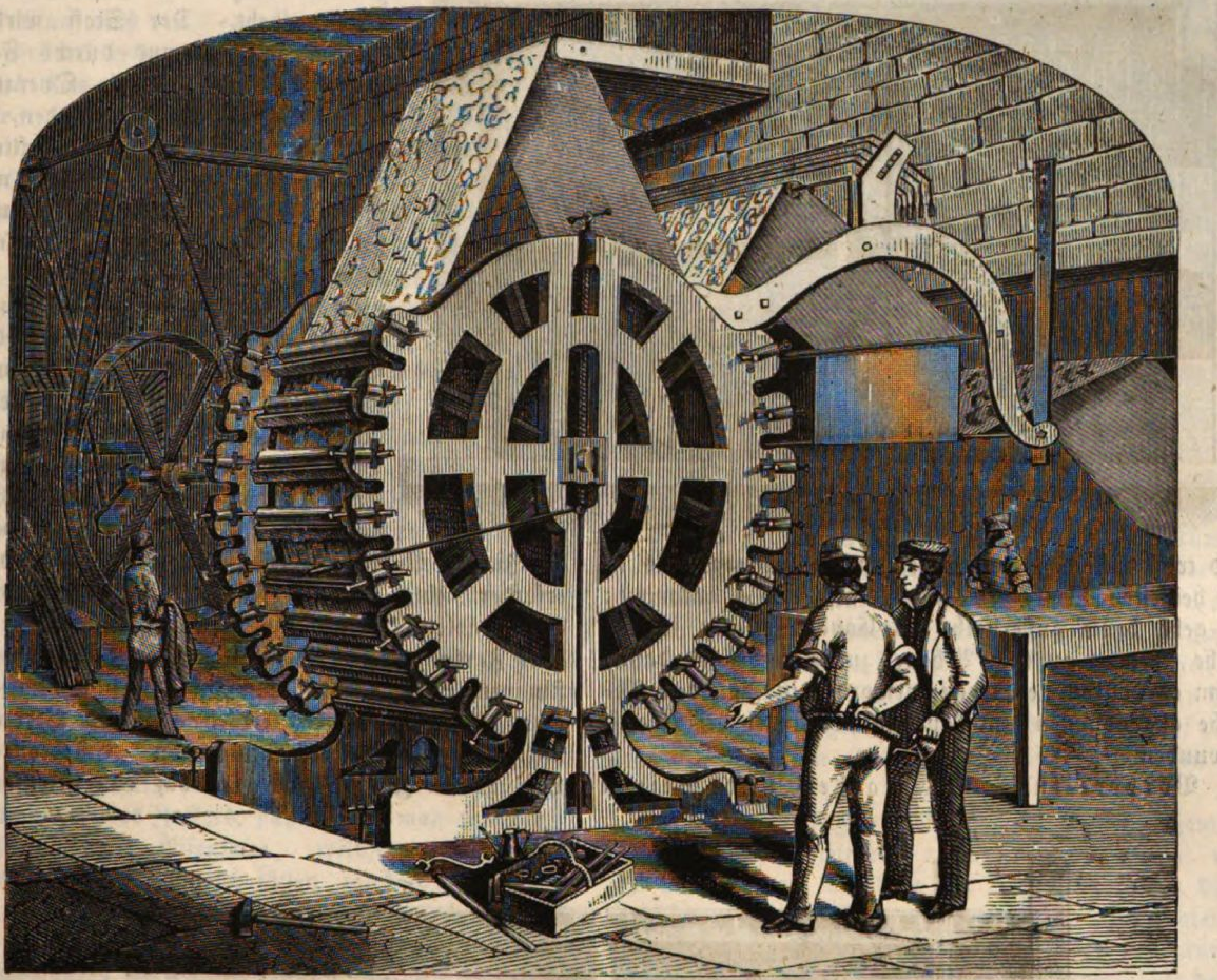
Es ist sehr wesentlich beim Druck von mehreren Farben, daß das Zeug und die Unterlage eine vollkommen gleichmäßige Bewegung haben und daß sie in allen Theilen der Maschine genau dieselbe Spannung haben. Ein anderer Punkt, der besondere Beachtung verdient, ist die Reihenfolge, in der die verschiedenen Farben aufgetragen werden, denn wenn z. B. durch ein Versehen eine schwarze Farbe vor einer rothen gedruckt würde, so würde ein Theil derselben, da sie vor dem Austrocknen unter das rothe Walzenpaar kommt, mehr oder weniger von der Oberfläche dieser Cylinder angenommen werden und so in den rothen Farbentrog gelangen, wodurch die rothe Farbe verdorben und in ein schmutziges Braun verwandelt werden würde. Um sich hiervon zu überzeugen, braucht man nur Zeuge anzusehen, welche vor 30 Jahren gedruckt sind.

Außer diesen Uebelständen, welche durch die Vermischung der Farben entstehen, kommen andere vor, welche durch den Druck veranlaßt werden. Eine zu flüssige und zu langsam trocknende Farbe, welche mit dem ersten Cylinder gedruckt ist, bleibt nicht auf der Oberfläche des Stoffes, sondern durchdringt ihn gänzlich und erhält dann nur ein schlechtes Ansehen. Um dieses zu vermeiden, muß man die richtige Consistenz der Verdickungsmittel genau wahrnehmen und dafür sorgen, daß das Zeug in einem möglichst warmen Zustande in die Maschine kommt.

Wenn man mit einem einzigen Cylinder druckt, so kann man selbst zarte Muster mit dünnflüssigen Farben

auftragen, ohne daß man zu fürchten braucht, daß die Farbe auslaufe, denn sie wird sofort fixirt, da das Zeug direct in die Trockenräume gelangt. Wenn man dagegen mit mehreren Farben arbeitet und die Wegnahme der zuerst aufgedruckten Farbe durch den zweiten Cylinder vermeiden oder den Einfluß des Drucks der folgenden Cylinder aufheben will, oder endlich, wenn man wünscht, daß die letzten Cylinder ihre Farben mit derselben Genauigkeit abgeben sollen, wie die ersten, so muß man das Zeug erwärmen, damit die Farben

Fig. 619.



wenigstens oberflächlich trocknen können, ehe sie durch die übrigen Cylinder verwischt werden. Dieses geschieht durch die erhöhete Temperatur des Drucklocals.

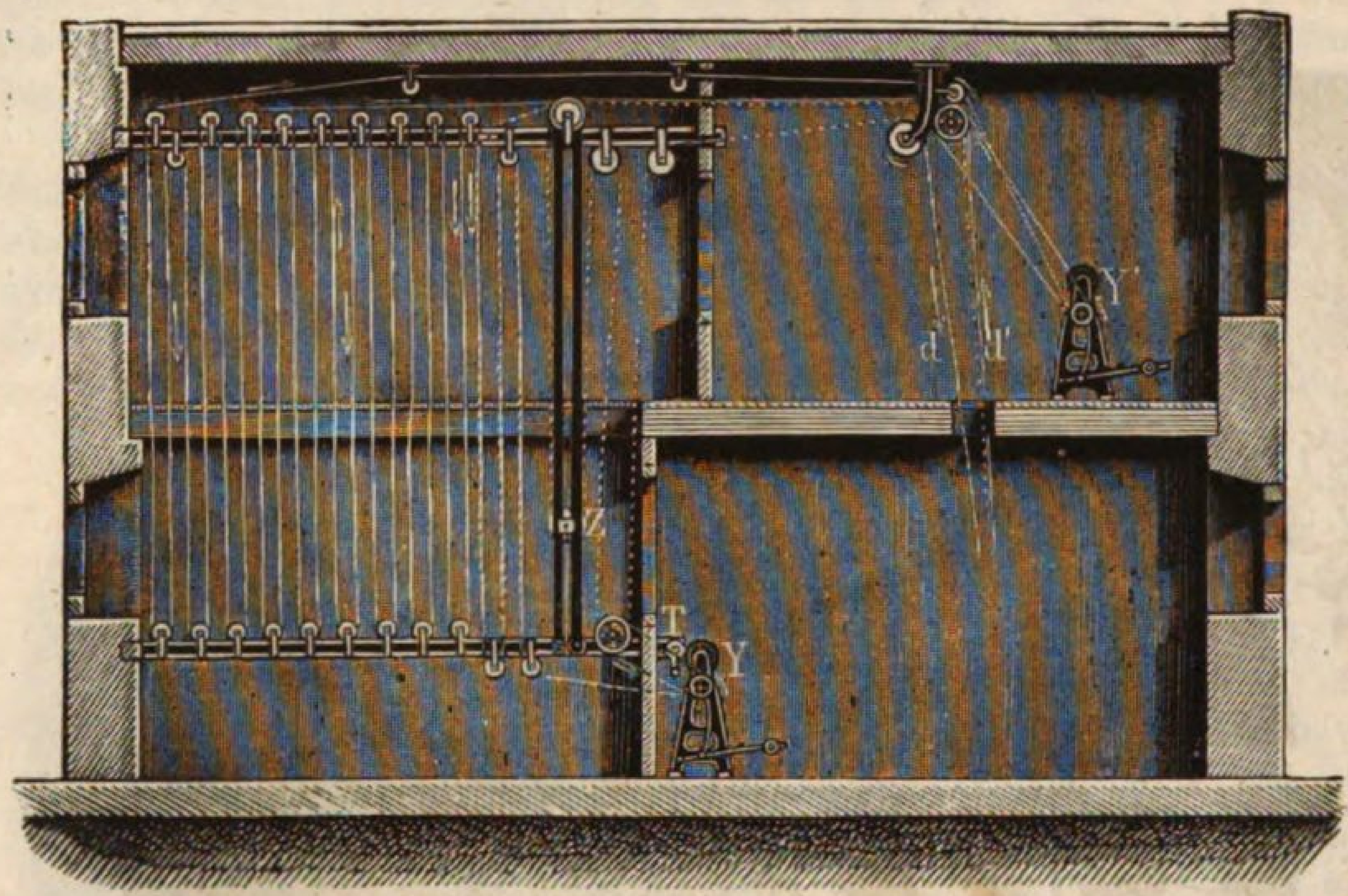
Diese Maschine ist ohne Zweifel in ihrer Behandlung der schwierigste von allen Druckapparaten und erfordert beim Gebrauch die genaueste Kenntniß; aber der Drucker, welcher sie gründlich studirt hat, ihren Gang kennt, welcher weiß, wie er sie allen seinen Bedürfnissen anpassen kann, welcher somit alle ihre Hülfsmittel zu benutzen weiß, hat dafür auch außerordentliche Vortheile, denn er kann nicht allein die Farben neben einander drucken, er kann sie auch so stellen, daß zwei derselben sich theilweis decken und dadurch aus den zweien, durch Vermischung drei Farben darstellen, welche gegenseitig scharf abgegrenzt sind; er kann zu gleicher Zeit Beizen und Reservagen aufsetzen u. s. w.

Vorrichtung zum Trocknen. Die Fig. 620 zeigt die Einrichtung des Trockenraumes, in den die Stoffe gelangen, sobald sie aus der Druckmaschine kommen. Das Zeug geht von d in der Richtung der Pfeile nach d' und wird, eine Zeit lang von der Unterlage begleitet, auf- und abwärts über die doppelte Reihe von Walzen geleitet, bis es endlich auf die Trommel Y' aufgewunden wird, die Unterlage wird auf der Trommel X gesammelt, nachdem sie nur über 4 Rollen passirt ist; das endlose Gewebe wird stets durch die Walze Z in Spannung erhalten. Die Temperatur dieses Raumes kann je nach Bedürfniß durch Dampf erwärmt werden.

Trockencanäle. Dieser Name — Hot-Flue — bezeichnet die Apparate, welche man anwendet, um die bedruckten Zeuge bei einer erhöhten Temperatur möglichst rasch zu trocknen. Einen dieser Apparate, von der neuesten und besten Construction, werden wir später Gelegenheit haben, näher zu beschreiben; wir wollen hier nur einen anführen, wie er noch jetzt in den meisten Druckereien gebraucht wird. H in Fig. 621 ist ein runder eiserner Ofen, dessen oberer Theil von einem Mantel umgeben ist, der in den Canal AB ausmündet, welcher in schwach geneigter Richtung über einen möglichst großen Raum läuft. Er ist in unserer Figur aus Mangel an Platz abgebrochen gezeichnet, man macht ihn gewöhnlich 75 bis 100 Fuß lang, etwas breiter als die Weite des Zeuges und 12 bis 18 Zoll hoch. An dem unteren Theile strömt die durch den Ofen erwärmte Luft ein und steigt durch ihr geringeres specifisches Gewicht aufwärts, bis sie an dem oberen

Theile in den Schornstein D gelangt. In dem Canale circuliren endlose Gewebe auf Walzen. An dem Gewebe sind kleine Haken angebracht, an diese befestigt der Arbeiter das feuchte Zeug, es geht dann abwärts und trifft mit einer wärmeren Luft zusammen, bis es am heißesten Theile des Canals, also bei A ankommt; es geht dann außerhalb des Canals wieder in die Höhe, kommt zu dem Arbeiter zurück und wird dann, wenn es vollkommen trocken geworden ist, von dem Gewebe abgenommen und auf eine Trommel bei E aufgewunden.

Fig. 620.



Vorbereitung der Farben und Beizen zum Druck. Um eine Farbe oder einen ihrer Bestandtheile, wie die Beize, gleichmäßig über die Oberfläche eines Stoffes auszubreiten, muß man sie durch ein Lösungsmittel in einen flüssigen Zustand versetzen. Dieses muß aber so gewählt sein, daß es nicht die Verwandtschaft der Fasern zu der Beize oder Farbe verringert oder aufhebt. Der Stoff wird mit diesem getränkt und durchs Farbbad passirt; dieses sind die Operationen, welche in der Färberei stattfinden. Wenn man aber die Farbe nur an bestimmten Stellen des Zeuges anbringen will, so ist es durchaus nothwendig, daß man sie vorher verdickt, denn sonst würde sie beim Drucke ausfließen und man würde nicht im Stande sein, Muster mit bestimmt abgegrenzten Umrissen oder bestimmten Schattirungen zu bilden. Für den Laien scheint dieses eine einfache Aufgabe zu sein, da es auf den ersten Blick sehr leicht ist, eine Flüssigkeit in einen solchen Zustand von Klebrigkeit zu versetzen, daß sie am Zeuge haftet.

In der Praxis ist dieses aber verschieden, denn es erfordert eine lange Erfahrung, um die Substanzen auszuwählen, welche für die anzuwendenden Beizen oder Farben passen, und ihre Menge richtig zu bestimmen. Nicht jede Substanz, welche dem Wasser eine gewisse Klebrigkeit ertheilt, ist als Verdickungsmittel in der Druckerei anzuwenden. Eine concentrirte Lösung von Zucker in Wasser hat eine gewisse Consistenz, der Zucker läßt sich aber doch nur für den Druck in wenigen Fällen anwenden, da er zu den meisten Beizen eine so große Affinität hat, daß ihre Verwandtschaft zu der Faser dadurch beeinträchtigt wird. Man kennt viele vegetabilische Klebmittel — die Lösungen der verschiedenen Gummiarten —, keines von diesen allen eignet sich aber so gut für die Kattundruckerei, als der Traganthschleim, weil dieser sich gegen fast sämmtliche Beizen völlig neutral verhält.

Fig. 621.



Die wichtigste Eigenschaft, welche die Verdickungsmittel haben müssen, ist die, keine Verbindung mit den Beizen eingehen zu können, da diese sonst nur lose an der Faser haften und beim nachherigen Spülen entfernt werden würden.

Die Substanzen, welche am besten sich eignen, sind 1) Weizenstärke 2) Mehl, 3) arabisches Gummi, 4) geröstete Weizenstärke oder Leiocom; 5) geröstete Kartoffelstärke, 6) Senegal-Gummi, 7) Traganth, 8) Salep, 9) Pfeifenthon mit Gummi vermischt, 10) Dextrin, 11) Kartoffelstärke, 12) Reisstärke, 13) Sago,

entweder im gewöhnlichen oder im gerösteten Zustande; 14) schwefelsaures Bleioxyd mit Gummi vermischt; 15) Zucker, 16) Syrup, 17) Leim.

In Betreff der Auswahl dieser Substanzen muß der Drucker sich nach verschiedenen Vorschriften richten; die wesentlichsten sind von Persoz folgendermaßen zusammengestellt:

1) Man muß die Temperatur, welche das Verdickungsmittel erfordert, in Betracht ziehen; denn wenn die Farbe keine Erwärmung verträgt, so kann man weder Stärke noch Mehl anwenden, denn diese verdicken die Farben nur dann gehörig, wenn sie in einem warmen Zustande mit ihm vermischt werden.

2) Die Reaction der Farbe; denn wenn sie stark sauer ist, so kann man ebenfalls weder Stärke noch Mehl anwenden, da diese durch den Einfluß der Säuren flüssig gemacht werden, unter Zersetzungen, die ununterbrochen vor sich gehen. Wenn die Farbe dagegen alkalisch ist, so kommt es darauf an, ob sie Erden oder Metalloxyde enthält. In dem ersten Falle müssen alle Substanzen, welche durch Alkalien coagulirt werden, wie Stärke und Mehlkleister, ausgeschlossen bleiben, dagegen kann man aber Gummi, Leiocom und Dextrin anwenden; in dem zweiten Falle müssen aber alle die eben angeführten Substanzen verworfen werden, da sie mit den Metalloxyden unlösliche Verbindungen eingehen; man bedient sich dann des Zuckers.

3) Man muß die Zersetzungen, welche zwischen den Beizen und den Verdickungsmitteln stattfinden, vermeiden und die Verdickungsmittel je nach der Concentration der Beize auswählen. Das basisch essigsaure Bleioxyd präcipitirt alle obengenannten Substanzen mit Ausnahme des Zuckers, daher kann man nur diesen anwenden. Die Eisensalze, welche das arabische Gummi und den Traganth fällen, werden mit Weizen- oder Kartoffelstärke, Leiocom und Dextrin, welche keinen Einfluß auf die Salze haben, verdickt; Zinnsalz und gerbsaures Eisenoxydul, welche durch Senegal-Gummi coagulirt werden, können durch alle übrigen Substanzen verdickt werden; essigsaures Eisen und essigsaure Thonerde haben keinen Einfluß auf irgend eine der Substanzen; man kann sie daher mit diesen Salzen ganz beliebig anwenden.

4) Der Grad der Consistenz, welchen man allen Farben giebt, ist sehr wesentlich, denn die Schnelligkeit, mit der die Farbe trocknet, hat einen großen Einfluß auf die Intensität derselben, mit der sie nach dem Ausfärben auf dem Zeuge erscheint. Eisen- und Thonerde-Beizen, welche stark mit Gummi verdickt sind und daher sehr rasch trocknen, bilden auf dem Zeuge Farben von weit geringerer Tiefe, als wenn dieselben Beizen mit Stärkekleister verdickt werden.

5) Die Nüance der Farbe, welche man erhalten will, muß in Betracht gezogen werden, denn wenn man dieselbe Menge Beize ein Mal mit Traganth und Kartoffelstärke verdickt, giebt sie beim Ausfärben weit tiefere Nüancen, als wenn sie mit Leiocom oder arabischem Gummi verdickt ist, weil in demselben Volum Beize, wenn man Traganth oder Stärke angewandt hat, weit weniger organische, also nicht färbende Substanzen enthalten sind, als wenn man arabisches Gummi oder Leiocom hiezu gebraucht hat. Wenn man z. B. 10 Pfd. Rothbeize zu einem specifischen Gewichte von 1,027 verdicken will, so sind 9 bis 11 Unzen Traganth-Gummi hinreichend, um der Farbe die richtige Consistenz zu geben, während man 20 Unzen Stärke oder 57 Unzen arabisches Gummi gebrauchen würde, um dasselbe zu erreichen.

6) Man muß auch auf die Farbe des Verdickungsmittels Rücksicht nehmen; wenn man eine Beize aufträgt, die ein kräftiges Auswaschen vor dem Ausfärben verträgt, so kann man allerdings jedes Verdickungsmittel anwenden; wenn man dagegen Beizen aufdruckt, die nur lose an dem Zeuge haften und die daher höchstens gespült werden dürfen, so muß man ein möglichst farbloses Verdickungsmittel auswählen oder man muß doch ein solches nehmen, dessen Farbe dem Muster nachher nicht schädlich werden kann.

Man darf nie helle oder zarte Farben mit einem Stoffe verdicken, welcher durch seine eigene Farbe den Ton der aufgedruckten vermindern könnte. Wenn man z. B. rosa oder hellblaue Farben, die auf seidene oder wollene Gewebe aufgetragen werden sollen, mittelst Leiocom verdickt, so erhält man durch die Vereinigung des gelbbraunen Farbstoffs des Verdickungsmittels im ersteren Falle eine bräunliche, im zweiten Falle eine grünliche Farbe, da die Beizen nicht so fest auf der Seide und Wolle haften, als daß man sie vor dem Ausfärben einer solchen Reinigung unterwerfen könnte, welche nöthig ist, um den gelbbraunen Farbstoff zu entfernen; dieselben Farben können aber auf Baumwolle sehr gut mit Leiocom aufgetragen werden, da die Beizen sich mit dieser so innig verbinden, daß sie ein kräftiges Waschen vertragen.

7) Die Leichtigkeit, mit der ein Verdickungsmittel von dem Stoffe wieder entfernt werden kann, muß bei der Auswahl desselben den Ausschlag geben; dieses geht schon aus dem Vorigen hervor; man muß zu gleicher Zeit darauf achten, daß ein selbst farbloses Verdickungsmittel manchmal, je nachdem mehr oder weniger davon auf dem Stoffe bleibt, schädliche Einflüsse im Farbbade ausüben kann. Das Senegal-Gummi geht, nachdem es die saure Gährung erlitten hat, mit dem Zeuge und der Beize eine so innige Verbindung ein, daß es nicht mehr auf gewöhnlichem Wege entfernt werden kann, und ertheilt dem Zeuge eine solche Steifheit und Härte, daß es leicht schlechte Erfolge im Farbbade veranlaßt.

8) Die Zusammenziehung, welche die Stoffe durch manche Verdickungsmittel erleiden, übt oft einen schädlichen Einfluß auf die Zeuge, wenn mehrere Farben nach einander gedruckt werden sollen. Wenn man eine Schicht Gummi auf einer Glasplatte ausbreitet, so zerreißt sie stets beim Trocknen, weil die Oberfläche des Glases ihr bei der Contraction, welche sie beim Trocknen erleidet, nicht folgen kann; wenn man dagegen das Gummi auf Zeuge druckt, so folgen ihm diese beim Austrocknen, wodurch kleine Falten und Unebenheiten entstehen, welche stets mehr oder weniger schädlich beim Aufdrucken der folgenden Farben wirken. Diesem Uebelstande hilft man ab, indem man eine Mischung von Verdickungsmitteln anwendet, welche diese Contraction aufheben oder doch wenigstens verringern, oder indem man das Gummi mit Pfeifenthon vermischt.

9) Man muß auch die Reihenfolge, in der die Farben nach einander aufgetragen und über einander gelegt werden, beobachten, denn wenn man bloß dabei die Beizen in Betracht ziehen wollte, so könnte man sowohl durch eine gegenseitige Einwirkung der Verdickungsmittel auf einander, als auch durch ihre Farbe einen bedeutenden Fehler veranlassen. Die erste Farbe eines Musters ist gewöhnlich die dunkelste und consistenteste, man verdickt sie mit Stärke, die zweite mit Gummi. Wenn man sehr zarte Farben druckt, so verdickt man die erste mit Dextrin und die zweite mit Senegal-Gummi.

10) Die Art der Zeichnung des Musters muß ebenfalls in Betracht gezogen werden, denn wenn man sehr feine Linien und eine zarte Arbeit hat, so kann man natürlich keine gröblichen Substanzen als Verdickungsmittel gebrauchen. Der Druck eines feinen Musters gelingt stets weit besser mit arabischem Gummi oder Dextrin, als mit Stärke oder Mehlkleister; wenn das Muster dagegen große und vertiefte gravirte Theile hat, welche nach dem Färben erhaben erscheinen sollen, so kann man mit Vortheil Stärke oder Mehlkleister anwenden. Man kann es als allgemeine Regel aufstellen, daß man stets bei Mustern, welche nicht tief gravirt sind, dünnflüssige Farben anwendet; wenn man dagegen tiefe Stellen hat, so nimmt man stets dicke Farben, man darf dabei aber doch nie in Extreme gerathen und die Grenzen, welche nach beiden Seiten hin gezogen sind, überschreiten. Wenn auf ein und derselben Walze sehr feine und sehr grobe Stellen enthalten sind, so setzt man zu der Farbe so viel Stärke, oder wenn man Gummi gebraucht hat, eine andere Substanz, welche die Flüssigkeit so weit verdickt, daß sie sich mit den tiefen Stellen gut aufdrucken läßt, aber dennoch dünn genug bleibt, um in die feinen Linien einzubringen.

11) Das Verhalten der Beize zu dem Verdickungsmittel ist ein anderer wichtiger Punkt, denn es ist wesentlich, daß die Farbe dieselbe Consistenz während der ganzen Dauer des Drucks, wie anfangs behalte; wenn sie während der Zeit dicker oder dünner würde, so würde sich dieses nach dem Ausfärben sehr bemerklich machen. Sobald man eine Verdünnung bemerkt, giebt man etwas Gummi in den Farbkasten und kann dadurch gewöhnlich dem Uebelstande abhelfen.

12) Bei der Auswahl der verschiedenen Sorten von Gummi und Stärke hat man sich nach der Qualität derselben und dem augenblicklichen Marktpreise zu richten. Wenn das Gummi gerade sehr theuer ist, so gebrauchen manche Färber statt dessen andere Verdickungsmittel.

Der Pfeifenthon wird nicht bloß dazu gebraucht, um eine zu starke Contraction der Farbe zu verhindern, sondern einestheils, um das Ausfließen einer zu dünnen Farbe zu vermeiden, anderentheils auch, um die Entfernung des Verdickungsmittels zu erleichtern. Den Leim oder die Gelatine wendet man an, um einer Farbe mehr Körper zu geben, ohne dabei eine große Menge Substanz anwenden zu wollen, und um solche Farben durch die Verwandlungen, welche er in Gegenwart von Säuren erleidet, hygrometrisch zu machen. Um Letzteres zu erreichen, setzt man auch salpetersaures Zink oder Chlorzink oder Zuckerkalk hinzu.

Nachdem wir so die Eigenschaften der verschiedenen Verdickungsmittel und die Punkte, welche bei ihrer Auswahl maßgebend sind, beschrieben haben, wollen wir jetzt die Manipulationen und die Quantitäten, welche sie erfordern, kurz anführen.

Das arabische Gummi wird entweder in Wasser gelöst, wenn es nöthig ist, filtrirt und dann mit der zu verdickenden Flüssigkeit vermischt oder unmittelbar in die Farbe entweder in der Wärme oder in der Kälte gebracht.

Die Farben, welche mit Stärke versetzt werden sollen, werden ebenfalls auf zwei verschiedene Weisen verdickt. Die Stärke wird manchmal für sich zu einem dicken Kleister gekocht und die Farbe dann mit diesem vermischt. Dieses geschieht indessen selten; gewöhnlich bringt man die Stärke mit allen übrigen Substanzen, welche zu der Farbe gehören, zusammen, erwärmt unter stetem Umrühren, bis die Stärke sich in Kleister verwandelt, und kocht diesen endlich noch 20, 30 bis 40 Minuten, um die Farbe gleichmäßiger und flüssiger zu machen; denn manche Farben sind in demselben Augenblicke, wo die Stärke aufgequollen ist, weit dickflüssiger, als wenn sie eine Zeit lang gekocht sind. Dieses rührt theils von dem Einfluß der Wärme, theils von der Wirkung der Säuren auf die Stärke her. Es ist daher weit besser, wenn man überhaupt Säuren in eine solche Farbe bringen muß, diese erst nach dem Erkalten hinzuzufügen.

Die Mischung wird, nachdem sie eine hinreichende Zeit gekocht hat, vom Feuer entfernt und bis zum Erkalten gerührt. Dieses ist namentlich nothwendig, wenn man mit Thonerdebeizen arbeitet, denn diese scheiden in der Wärme basisch-schwefelsaure Thonerde aus, welche sich beim Erkalten nur dann völlig wieder auflöst, wenn die Flüssigkeit in steter Bewegung erhalten wird.

Das Kochen der Farbe geschieht entweder auf freiem Feuer in kupfernen Kesseln oder mit Dampf in doppelwandigen Gefäßen; früher fand man in jedem Kochraume eine Reihe von Oefen und den zugehörigen Kesseln, deren Inhalt stufenweise von 5 bis 300 oder 500 Pfd. überging. Bei jeder größeren Kochung waren zwei Arbeiter beschäftigt, welche die Farbe während der Zeit mit starken hölzernen Spateln zu rühren hatten, um das Anbrennen zu vermeiden. Um dieses zu umgehen, wendet man jetzt fast allgemein den Dampf zum Kochen der Farben an; man hat dabei nie ein Verderben der Farben zu befürchten und ist nicht so abhängig von der Aufmerksamkeit der Arbeiter.

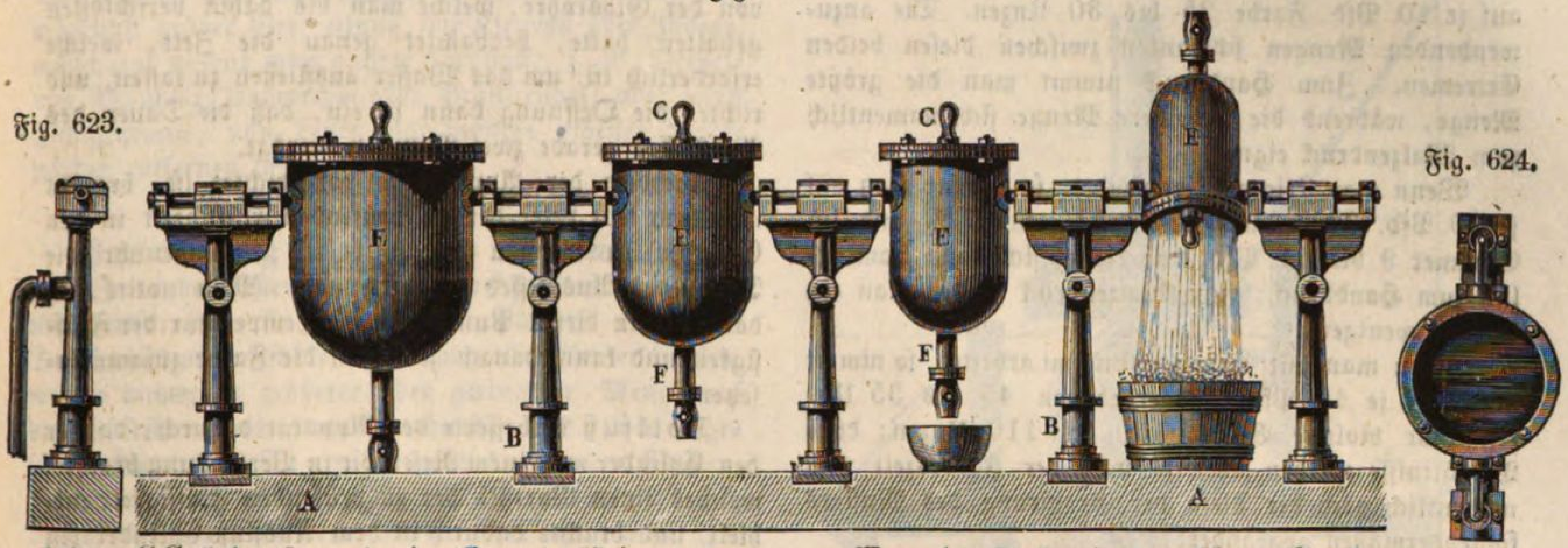
In vielen Druckereien hat man feststehende doppelwandige kupferne Kessel, welche durch Röhren unter einander und mit einem Dampfkessel communiciren. In dem unteren Theile der äußeren Hülle ist außerdem ein Hahn angebracht, durch den das condensirte Wasser abfließen kann. In anderen Fabriken hat man eine Einrichtung eingeführt, bei der die Kessel beweglich und von allen Seiten her zugänglich sind, dieses ist in Fig. 622 gezeichnet. *A* ist der Boden des Raumes. *BB* eiserne Pfeiler mit Lagern, in denen die Zapfen der

Kessel ruhen. Die Pfeiler *B* sind hohl und mit einer Dampfröhre versehen, wie aus Fig. 623 hervorgeht; der Dampf tritt durch die Pfeiler und die darüber befindlichen hohlen Büchsen und Zapfen in den Zwischenraum der beiden Kessel *E*, deren Durchschnitt in Fig. 624 dargestellt ist. Die Kessel stehen unter sich durch die hohlen Zapfen in Verbindung, so daß man den Dampf, nachdem er um den einen circulirt hat, auch um die folgenden gehen lassen kann. *F* sind Hähne, durch die man von Zeit zu Zeit das condensirte Wasser ablässt.

Fig. 622.

Fig. 623.

Fig. 624.



läßt. *CC* sind eiserne Handgriffe, mittelst deren man die Kessel in eine beliebige Lage bringen kann, da sie frei um ihre Zapfen drehbar sind.

Manche Drucker, welche dieses Verfahren eingeführt hatten, haben es wieder verlassen, um zu den eingemauerten Kesseln zurückzukehren, weil dadurch die Condensation und das Entweichen des Dampfes an den Stopfbüchsen verringert und vermieden wird.

Man kann das Erstere aber auch verhindern, wenn man die Kessel mit einem schlechten Wärmeleiter, einem Stücke wollenem Zeug, umgiebt, und das Letztere, indem man die Stopfbüchsen sorgfältig arbeiten und während des Gebrauches gehörig in Fett erhalten läßt.

Die Farben bilden stets beim Kochen, möge dieses nun auf freiem Feuer oder durch Dampfwärme geschehen, mehr oder weniger kleine Klümpchen, diese müssen vor der Anwendung selbst entfernt werden.

Man giebt sie zu diesem Zwecke durch ein Sieb, dessen Poren je nach der Consistenz der Farbe größer oder kleiner sind; da die Farbe aber nicht freiwillig rasch genug durchfließt, so befördert man dieses, indem ein Arbeiter die Flüssigkeit mit einer Bürste hindurchreibt und so die gröberen Theile noch auf dem Siebe vertheilt.

Manchmal führt man diese Operation auch aus, indem man die Farbe in ein großes Tuch gießt; zwei Arbeiter halten dann dieses so zusammen, daß es einen geschlossenen Schlauch bildet, und drehen ihn in entgegengesetzter Richtung. Das Tuch liegt dabei in einem großen Trichter über dem Gefäß, welches die Farbe auffängt, in dem Maße, als sie durch das Tuch gepreßt wird.

Nach einer dritten Methode bringt man die gekochte Farbe in ein Faß, welches um seine Achse drehbar und mit Kugeln gefüllt ist; wenn man dieses eine Zeit lang in Bewegung erhalten hat, so braucht man nur die dann ganz gleichförmig vertheilte Masse durch einen im unteren Theil des Fasses befindlichen Hahn ablaufen zu lassen.

Wenn die Farben mit gerösteter Stärke oder Dextrin verdickt werden sollen, so braucht man dabei keine Wärme anzuwenden; man bringt die Substanzen in einen irdenen Topf, übergießt sie mit so viel der anzuwendenden Flüssigkeit, als erforderlich ist, einen dünnen Brei zu bilden; diesen rührt man mit einer hölzernen Keule längere Zeit gut um, um alle harten Theile möglichst zu zerkleinern und zu lösen, und fügt dann den Rest der Flüssigkeit allmälig hinzu. Wenn die Stärke aber nicht ganz gleichmäßig und vollkommen geröstet war, so muß man die Farbe eine Zeitlang kochen, um alle Theile von Stärke, welche nicht vorher zersetzt waren, in Kleister zu verwandeln. Diese Art des Verdickungsmittels erfordert es mehr als jedes andere, daß die Farbe nach dem Kochen auf eine der oben angegebenen Weisen filtrirt werde, denn die kleinen Stückchen von verkohlter Substanz oder verhärtetem Kleber können leicht bedeutende Uebelstände veranlassen; sie können, wenn sie zwischen die Walzen gelangen, den Druckcylinder beschädigen oder die scharfen Schneiden des Streichmessers abstumpfen.

Das Traganth-Gummi wird entweder als Schleim oder als Pulver zu der Flüssigkeit gefügt; im ersteren Falle bedarf es weiter keiner Vorbereitung, als daß man es mit Wasser übergießt und eine Zeit lang darin liegen läßt; es schwillt dann auf und verwandelt sich in kurzer Zeit in einen gleichmäßigen Schleim; im zweiten Falle befeuchtet man das feine Pulver nur mit etwas Alkohol und rührt es dann in die Flüssigkeit ein. Man gebraucht dieses Gummi selten für sich allein, denn alle Drucker haben beobachtet, daß es, obgleich es den Farben mehr Glanz und Feuer als irgend ein anderes ertheilt, der Flüssigkeit doch weder eine hinreichende Consistenz noch Bindekraft giebt. Theils aus diesem Grunde, theils aus Sparsamkeit vermischt man es gewöhnlich mit einer Quantität arabischem Gummi, Stärke oder mit einer Mischung von beiden. Die Quantität der Verdickungsmittel, welche man anwenden muß, verändert sich je nach der Natur der Farbe,

je nach der Art des Drucks, je nach der Tiefe der Gravirung und endlich nach der Jahreszeit; denn dieselbe Farbe erfordert verschiedene Mengen von Verdickungsmitteln, wenn man sie im Sommer oder im Winter gebraucht.

Wenn man Weizenstärke gebraucht, so nimmt man auf je 10 Pfd. Farbe 25 bis 30 Unzen. Die anzuwendenden Mengen schwanken zwischen diesen beiden Extremen. Zum Handdruck nimmt man die größte Menge, während die geringere Menge sich namentlich zum Walzendruck eignet.

Wenn man Leiocom anwendet, so nimmt man auf je 10 Pfd. Farbe im Winter $5\frac{1}{2}$ bis $7\frac{1}{2}$ und im Sommer 9 bis 11 Pfd.; sie eignet sich dann namentlich zum Handdruck; zum Walzendruck nimmt man ein Viertel weniger.

Wenn man mit Senegal-Gummi arbeitet, so nimmt man auf je 10 Pfd. Thonerdebeizen 45 bis 55 Unzen, für violette Beizen 100 bis 110 Unzen; diese Verhältnisse werden aber je nach der Jahreszeit und namentlich nach der Tiefe der Gravirung des Musters folgendermaßen abgeändert:

auf je 10 Pfd.	für kleine Muster.	für große Muster.
für violette Farben ...	5 Pfd.	6 bis 7 Pfd.
für rothe Farben	$3\frac{1}{2}$ bis 4 Pfd.	$4\frac{1}{2}$ Pfd.
für Rostfarbe	4 Pfd.	5 Pfd.
für Smalte-Blau	4 Pfd.	$5\frac{1}{2}$ Pfd.

Wenn man Traganth-Gummi gebraucht, so nimmt man auf 10 Pfd. Flüssigkeit 9 Unzen arabisches Gummi oder Stärke, oder besser 9 Unzen einer Mischung von gleichen Theilen Gummi und Stärke. Manche Drucker wenden einen Gummischleim an, der auf 10 Pfd. Flüssigkeit 10 Unzen Traganth und 10 Unzen arabisches Gummi enthält.

Die Farben, welche mit Mehl verdickt sind, müssen wenigstens 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht werden, um ihnen die erforderliche Gleichmäßigkeit zu geben; sie geben stets bessere Resultate beim Drucken, wenn sie eine Zeit lang gestanden haben, als wenn sie ganz frisch sind. Die Farben, welche Stärkekleister enthalten, brauchen nicht ganz so lange gekocht zu werden. Die verschiedenen Sorten gerösteter Stärke geben keine guten Resultate, wenn man sie mit essigsaurer Eisen- oder Thonerdebeize anwendet; sie eignen sich aber sehr gut, um blaue, grüne und Thonerde-rosa Farben zu drucken.

Nach der Einführung des Cylinders fühlte der Drucker bald das Bedürfniß, den Grad der Klebrigkeit der mit Gummi oder Leiocom verdickten Farbe bestimmen zu können, um ihr je nach Bedürfniß die richtige Consistenz zu geben. Um diesem Mangel abzuhelfen, construirte Dollfuß einen Apparat, den er Viscosimeter nannte. Er ging von dem Princip aus, daß eine Farbe um so viel langsamer aus einer feinen Oeffnung ausfließe, je dickflüssiger sie sei. Dieser Apparat ist sehr einfach, er besteht aus einem Cylinder (Fig. 625) von 4 Zoll Durchmesser und 12 Zoll Länge, der am unteren Ende in einen Kegel von 5 bis 6 Zoll Länge ausläuft. Die Spitze des Kegels ist luftdicht mit einem Kork verschlossen, durch den eine Glasröhre von 0,1 Zoll Durchmesser geht. Der Cylinder ist graduirt, um die Quantität der darin befindlichen Flüssigkeit bestimmen zu können. Er ruht auf einem Gestell, welches so hoch ist, daß man eine Flasche darunter stellen kann. Nachdem der Apparat bis zum Nullpunkte, welcher gerade einem Liter Inhalt entspricht, mit Wasser gefüllt ist, entfernt man die Fingerspitze von der Glasröhre, welche man bis dahin verschlossen gehalten hatte, beobachtet genau die Zeit, welche erforderlich ist, um das Wasser ausfließen zu lassen, und richtet die Oeffnung dann so ein, daß die Dauer des Ausflusses gerade zwei Minuten beträgt.

Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, braucht man nur ein Liter der zu prüfenden Flüssigkeit in den Cylinder zu bringen und mit der Secundenuhr die Dauer des Ausflusses zu bestimmen. Man notirt sich dann genau diesen Punkt und die Temperatur der Flüssigkeit und kann danach jedesmal die Farbe zusammensetzen.

Dollfuß verbesserte den Apparat dadurch, daß er den Cylinder mit einem Reservoir in Verbindung brachte, welches einen Vorrath der zu prüfenden Flüssigkeit enthielt, und brachte dadurch in dem Ausfluß-Cylinder ein stets constantes Niveau hervor. Er ließ dann die Flüssigkeit zwei Minuten lang ausfließen und bestimmte das Volum derselben. Auf diese Weise erhält man genauere Resultate, als mit dem ersten Instrumente, da die Flüssigkeit während der ganzen Zeit unter gleich bleibendem Drucke ausfließt.

Fig. 625.

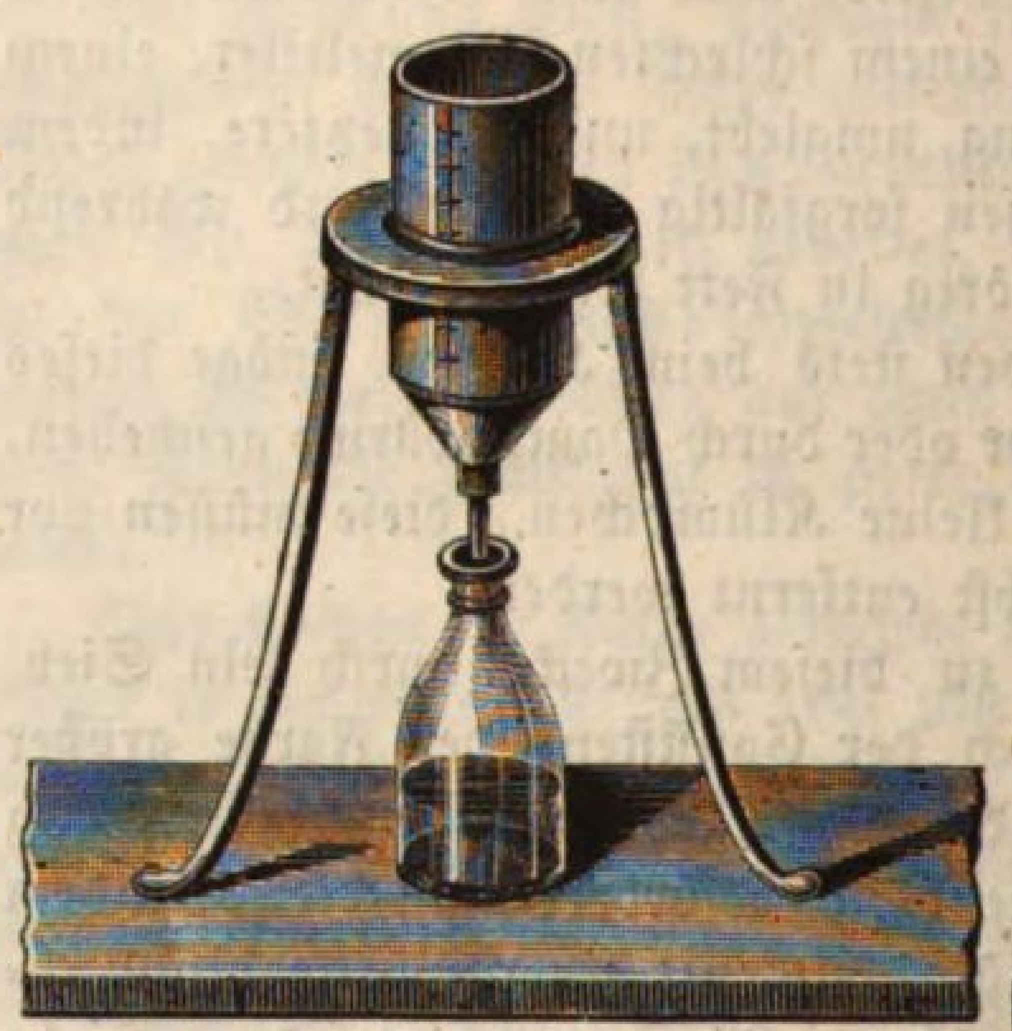


Fig. 626.



Vor kurzer Zeit hat Schlumberger ein sehr einfaches Instrument eingeführt, welches allen Bedürfnissen entspricht. Es hat die Form der Aräometer und ist im unteren Theile durch ein Gewicht beschwert, damit es in der zu prüfenden Flüssigkeit untersinke. Der obere Theil endet in eine offene Röhre und im unteren Theile ist eine kleine Oeffnung angebracht, in die die Flüssigkeit um so viel rascher eindringt, je dünnflüssiger sie ist. Indem man die Zeit beobachtet, welche erforderlich ist, den Apparat zu füllen, kann man den Grad der Flüssigkeit bestimmen. Das Instrument ist in Fig. 626 gezeichnet.

Wenn die Beize, welche aufgedruckt werden soll, ganz oder nahezu farblos ist, wie Alaun, Rothbeize oder Zinnsalze, so fügt man eine gewisse Menge einer anderen Farbe, welche sich mit dem Verdickungsmittel

wieder entfernen läßt, hinzu, damit das Muster auf dem Zeuge hervortrete und damit der Drucker den Gang seiner Arbeit überwachen, etwa vorkommende Fehler entdecken und diesen abhelfen könne. Diese Farbe nennt man die Blende. Die Substanzen, welche man dazu anwendet, sind verschiedener Art; man nimmt manchmal farbige, unlösliche Körper in einem Zustande von möglichst großer Vertheilung, wie Kienruß oder Indigo, manchmal nimmt man andere Farbstoffe, z. B. Decocte von Blauholz, Campeche- oder Brasilienholz oder selbst Indigcarmin, von denen sich manche indessen schwer wieder entfernen lassen.

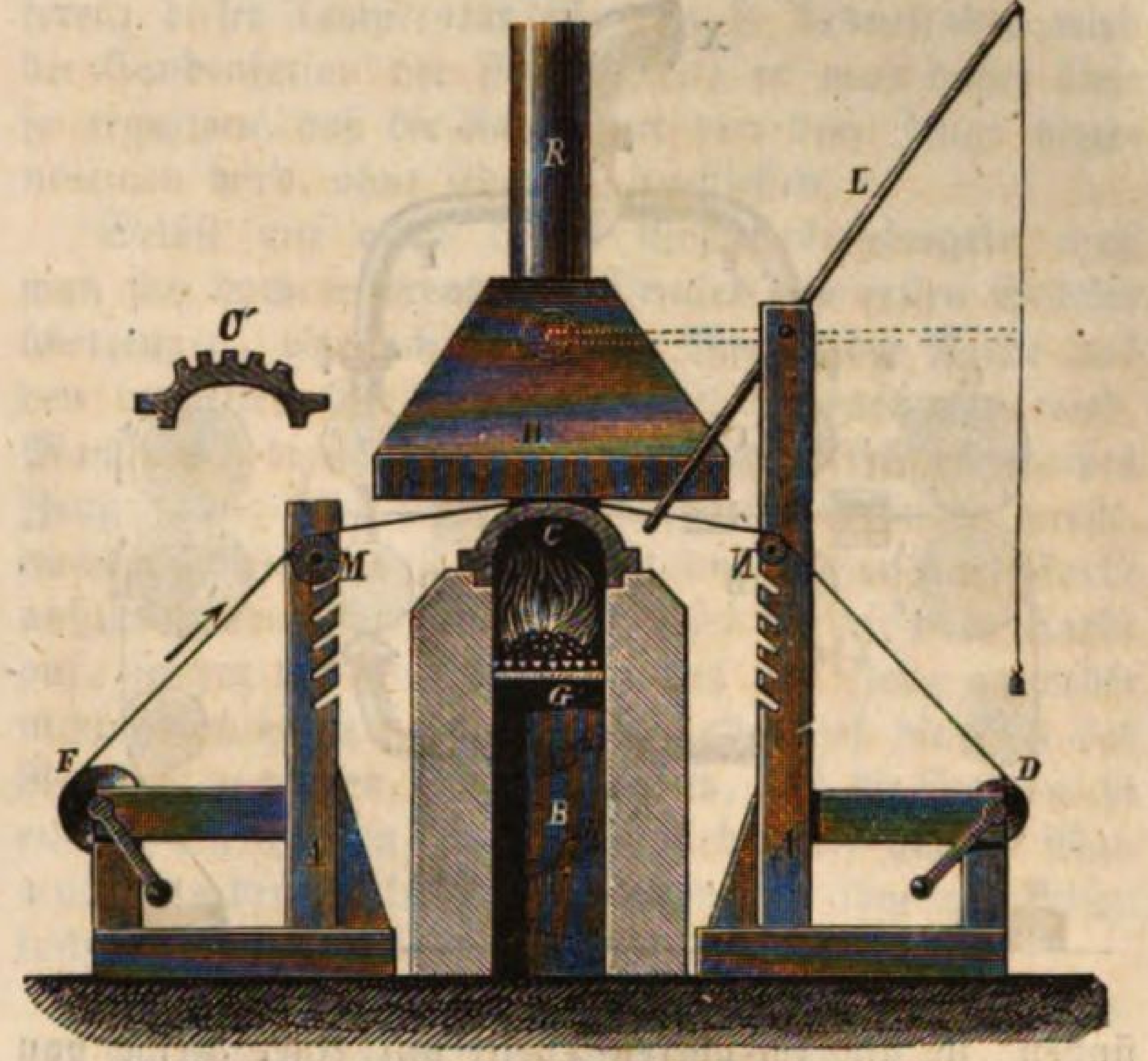
Vorbereitung des Zeuges vor dem Drucke. Der Zweck der ersten Operation, welcher man die Zeuge unterwirft, seien sie bloß für die Färberei oder zum Drucke bestimmt, ist die Entfernung aller kleinen Fasern, welche immer in größerer oder geringerer Menge auf der Oberfläche des Zeuges vorhanden sind. Dieses geschieht durch das Sengen, welches mit allen Stoffen, welche gebleicht werden sollen, vorgenommen wird und daher schon kurz in dem Artikel Bleichen angeführt ist. Bei solchen Stoffen, welche bloß gefärbt werden sollen, kann man das Sengen in einzelnen Fällen übergehen; für den Druck ist es aber unumgänglich nothwendig und deshalb ist die Beschreibung des Verfahrens auch für diesen Abschnitt reservirt.

Das Sengen kann auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt werden, indem man das Zeug entweder rasch über eine halbkreisförmig gebogene rothglühende kupferne Platte oder durch eine Gasflamme zieht.

Es erscheint auf den ersten Anblick eigenthümlich, daß dieses ohne Beschädigung des Stoffes geschehen kann, aber die Gewebe können eine ziemlich hohe Temperatur ertragen, ohne zerstört zu werden, und gehören zu den schlechtesten Wärmeleitern; außerdem ist die Bewegung so rasch, daß nur die äußersten kleinen Fasern versengt und verbrannt werden können.

Der Apparat, welcher zum Sengen mittelst einer heißen Kupferplatte dient, ist in Fig. 627 im Durchschnitte dargestellt. B ist das Aschenloch, G der Feuerraum mit den Roststäben, welcher etwas länger ist, als die Gewebe breit sind; er mündet in den Schornstein R und ist mit einer halbkreisförmigen Platte von Kupfer C bedeckt, die 4 Fuß lang und deren Durchmesser 9 bis 12 Zoll ist. Früher gebrauchte man eine Platte von Eisen und gab dieser eine Stärke von wenigstens 2 Zoll; man zieht aber jetzt die Kupferplatte vor, diese braucht nur $^3/_4$ Zoll stark zu sein, ist bei Weitem nicht so vergänglich und man kann damit fast drei Mal so viel Zeug mit demselben Aufwand von Feuerungsmaterial sengen, als mit der eisernen. Mit einer kupfernen Platte und einem gut eingerichteten Ofen kann man mit 20 Centnern Kohlen 1500 Stück Zeug sengen. In manchen Fabriken giebt man der Platte die Form, welche durch C' dargestellt ist. Die Zeuge, welche gesengt werden sollen, werden sämmtlich mit ihren Enden zusammengenäht, so daß man ein langes Band erhält, dieses wird auf die Walze F aufgewunden, geht über M und N, bis es an der Walze D, welche ebenso wie F mit einer Kurbel versehen ist, ankommt. AA sind hölzerne Ständer, in denen die Walzen M und N ruhen. M ist eine feststehende cylindrische Bürste. N ist eine Leitwalze. Beide können höher oder niedriger gelegt werden, indem

Fig. 627.



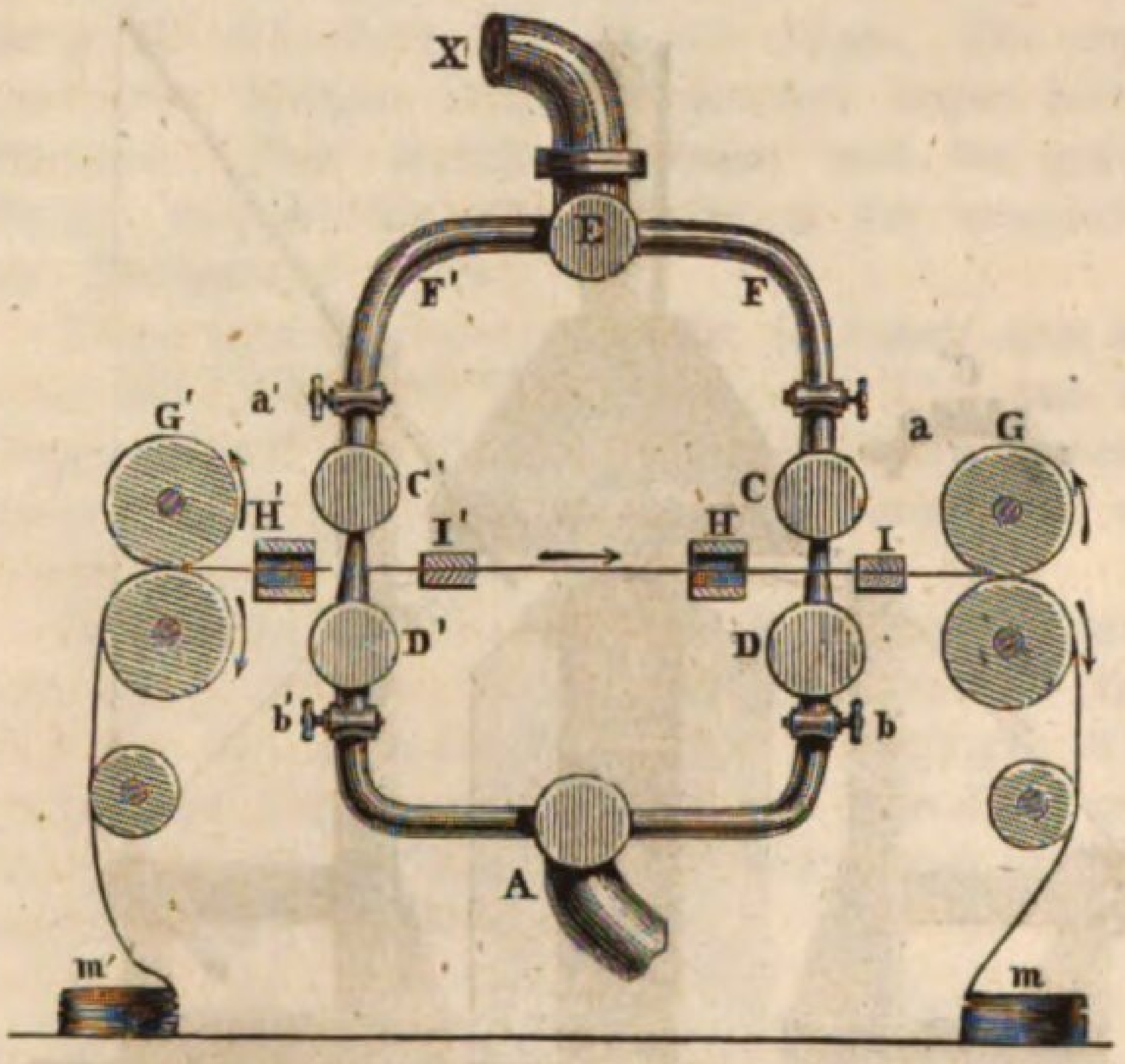
man die Zapfen der Walzen in den einen oder den anderen Ausschnitt des Ständers legt. An dem einen Ständer ist der Rahmen L angebracht; der horizontale Theil desselben liegt unter dem Zeuge; der Rahmen läßt sich um zwei Zapfen drehen, man braucht daher nur an der daran befindlichen Schnur zu ziehen, um das Zeug von der Platte abzuheben. Der Trichter H mündet in den Schornstein R; er dient dazu, die durch die Verbrennung der Fasern entstehenden Dämpfe abzuleiten, und hat zwei Ausschnitte, in denen der Rahmen L sich bewegt.

Die Kupferplatte wird zur Kirschrothgluth erhitzt; die Stoffe werden über die Bürsten und den Rahmen gezogen und an der Walze D befestigt. Diese wird dann durch die Kurbel in rasche Bewegung versetzt und der Rahmen L herabgelassen, so daß die Stoffe auf die glühende Platte kommen. Die Geschwindigkeit, mit welcher man die Walze D dreht, hängt von der Beschaffenheit des Zeuges ab. Sehr feine und leichte Gewebe werden sehr rasch, schwere und stärkere Stoffe dagegen verhältnißmäßig langsamer über die Platte passirt. Ueber der Walze D ist ein fein durchlöchertes Rohr angebracht, wodurch ein ununterbrochener feiner Regen auf das Zeug fällt, um jeden Funken, welcher noch daran sein könnte, sofort auszulöschen. Das Zeug wird gewöhnlich drei Mal über die Walze gezogen, zwei Mal auf der Seite, welche gedruckt werden soll, und ein Mal auf der entgegengesetzten Seite. Der Kattun nimmt durch das Sengen eine nankingartige Farbe an.

Im Jahre 1818 wurde für die Anwendung des Gases zum Sengen ein Patent ertheilt; dieses Verfahren hat jetzt die kupferne Platte in den meisten englischen Fabriken verdrängt. Der dazu dienende Apparat

ist in Fig. 628 dargestellt. A ist die Zuleitungsröhre, welche das Gas durch die beiden Arme bb' in die horizontalen Röhren D' bringt. Diese Röhren sind so lang, daß die breitesten Gewebe darauf Platz

Fig. 628.



finden; sie sind im oberen Theile mit einer Reihe von dicht an einander liegenden Löchern durchbohrt. Dicht über D liegen die beiden Röhren CC', welche eben so lang wie diese sind und an ihrem unteren Theile gerade über den Löchern von D einen horizontalen Ausschnitt haben. Diese stehen durch die Arme F' und das Rohr EX mit einer Luftpumpe oder einem sonstigen Saugapparate in Verbindung. GG' sind zwei mit Tuch überzogene Walzenpaare, welche durch ihre Umdrehung dem Zeug eine Bewegung von 3 Fuß in der Secunde geben. HH' sind Bürsten, welche sich vor den Flammen befinden, wenn man annimmt, daß sich das Zeug in der Richtung des Pfeils von m' nach m bewege. II' sind dicht an einander liegende mit Tuch überzogene Platten, welche dazu dienen, die Funken auszulöschen. Um den Apparat in Gang zu setzen, bringt man das Zeug zuerst in die richtige Lage, indem man es zwischen den Walzen G' und G hindurchzieht, setzt dann die Luftpumpe oder den Saugapparat in Thätigkeit, öffnet die Hähne aa', dreht die Walzen GG' und zündet endlich das Gas an. Die Flamme wird durch den luftverdünnten Raum angezogen, so daß sie durch die Fasern des Zeuges dringt und in den Ausschnitt von CC' gelangt. Das Zeug geht so rasch durch die Flamme, daß es nicht verbrennen kann.

Nachdem die Stoffe nach einer dieser Methoden gesengt sind, müssen sie gebleicht werden; man verwendet sie nur im natürlichen Zustande, wenn sie türkischroth oder mit einem dunklen Grunde gefärbt werden sollen. Um in der Färberei oder Druckerei schöne Farben zu erlangen, ist es durchaus erforderlich, daß die Stoffe von allen Unreinigkeiten, welche ihnen theils von Natur anhängen und welche sie theils beim Weben und Sengen annehmen, vollkommen befreit werden. Bei baumwollenen Stoffen geschieht dieses durch Chlor, bei Seide und Wolle durch schweflige Säure, wie in dem Artikel **Bleichen** weitläufig beschrieben ist.

Nachdem die Stoffe durch das Sengen von den Fasern befreit und darauf gebleicht sind, müssen sie noch vor dem Druck durch die Kalander passiren, damit die Oberfläche derselben möglichst geglättet werde. Diese Operation ist ebenfalls schon früher beschrieben worden, sie besteht im Wesentlichen darin, daß man die Stoffe zwischen Walzen von Metall oder Papier unter starkem Drucke durchgehen läßt, wodurch ihre Oberfläche glänzend gemacht wird. Da diese Manipulation nicht ausgeführt werden kann, ohne daß man den Stoff sowohl in der Länge als in der Breite etwas ausdehnt, so benutzt man dieses, um, bei schon einmal gefärbten Zeugen, welche durch vorhergehende Bearbeitung etwas zusammengezogen sind, diese Fehler durch rechtzeitig vermehrten Druck wieder auszugleichen.

Die Zeuge müssen jedes Mal, ehe sie in die Maschine kommen, kalandert werden; dieses ist nur einmal nöthig, wenn man alle Farben unmittelbar nach einander aufträgt. Ist man aber gezwungen, die Stoffe ins Farbbad zu bringen, nachdem erst ein Theil der Farben aufgedruckt ist, so müssen sie zum zweiten Mal kalandert werden, da jedes Zeug durch das Waschen und Trocknen um etwas zusammenschrumpft. Durch das zweite Kalandern werden die Zeuge wieder nahezu auf ihre vorherige Größe gebracht; man richtet dann die Gravirung der Walze nach diesem Zusammenschwinden ein, damit die Zeichnungen derselben genau auf die rechte Stelle fallen. Der zweite Druck geschieht indessen gewöhnlich mit dem Holzblock, weil man damit etwaigen Unregelmäßigkeiten im Zeuge leichter nachgeben kann.

Der Kattun darf nie ganz trocken in die Maschine kommen, sondern muß stets einen gewissen Grad von Feuchtigkeit haben, um möglichst elastisch zu sein und um die Farben leicht auffaugen zu können. Man erreicht dieses auf verschiedene Weise. Manche Färber besprengen die Stoffe bei ihrem Austritte aus dem Kalander mit Wasser und rollen sie dann auf die Walze auf, die Feuchtigkeit vertheilt sich allmälig gleichförmig durch die ganze Masse des Zeuges. Aber diese Methode hat den Nachtheil, daß die Stoffe leicht an einzelnen Stellen zu sehr angefeuchtet werden, wodurch häufig ein Ausfließen der Farbe entsteht, und daß die Zeuge während der Zeit, welche zwischen dem Anfeuchten und dem Drucke verfließen muß, schon wieder an den Seiten trocknen. In manchen Druckereien bringt man nahe an der Maschine eine durchlöcherte Dampfröhre, welche mit einem wollenen Tuche bedeckt ist, an; die Stoffe werden über den ausströmenden Dampf gezogen, ehe sie zwischen die Druckwalzen gelangen. Diese Einrichtung mag unter gewissen Umständen manche Vortheile haben, sie kann aber dennoch nicht ohne Gefahr angewendet werden, da es sich ereignet, daß zu große Mengen von Dampf in dem Zeuge verdichtet werden, wodurch der Druck ebenfalls verdorben werden würde. Die beste und zugleich die sicherste Methode ist aber, daß man die Stoffe an einem kühlen und feuchten Orte verwahre und sie von dort unmittelbar in den Druckraum bringe, der be-

deutend wärmer als der vorige Raum und dessen Luft vollkommen mit Feuchtigkeit gesättigt ist; an der Oberfläche des Zeuges findet dann eine Verdichtung der Feuchtigkeit Statt, auf dieselbe Weise, wie wir es täglich sehen, wenn man ein kaltes Gefäß in einen warmen Raum bringt.

Nachdem wir nun die verschiedenen Maschinen, welche beim Druck angewendet werden, die Vorbereitung der Farben und die Operationen, denen die Stoffe vorher unterworfen werden, genau beschrieben haben, müssen wir noch etwas Näheres über die Einrichtung der Drucklocale sagen.

Es geht aus dem, was gerade über das Anfeuchten der Zeuge gesagt ist, hervor, daß der Zustand der Atmosphäre, in der die Operationen vorgenommen werden, und andere scheinbar unbedeutende Umstände einen wesentlichen Einfluß auf das Gelingen der Arbeit haben.

Die Größe der Drucklocale hängt von der Anzahl der Maschinen, welche man anwendet, ab; ihre Lage richtet sich nach dem Orte, an welchem die Dampfmaschine aufgestellt ist. Manche Drucker legen diese Räume in einem isolirten und abgelegenen Theile der Fabrik an, sie arbeiten aber dann nie mit so günstigem Erfolge, als wenn die Druckerei in unmittelbarer Nähe der Färberei liegt. Ein wesentliches Bedingniß für das Gelingen der Arbeit ist, daß die Räume keinem plötzlichen Wechsel der Temperatur ausgesetzt seien, daß man im Stande sei, die Luft stets nach Belieben mit Feuchtigkeit sättigen zu können, und daß man eine Vorrichtung habe, die Luft erwärmen zu können. Es ist sehr vortheilhaft, wenn man mehrere Räume hat, von denen einzelne an einem von Natur feuchten, andere an einem trocknen Orte liegen; man kann dann die Arbeit so vertheilen, daß man stets den richtigen Zustand der Luft benutzt.

Ein vorsichtiger Drucker regulirt stets den Grad der Wärme und Feuchtigkeit, welchen die Luft seines Locales haben muß, um bestimmte Farben auf bestimmte Stoffe zu bringen. Die Temperatur wird durch Thermometer, welche im oberen und im unteren Theile des Raumes hängen, angegeben. Den Grad der Feuchtigkeit beobachtet man mittelst irgend eines Hygrometers. Das einfachste Instrument dieser Art, welches aber eine vollkommen hinreichende Empfindlichkeit besitzt, besteht in einem baumwollenen Faden, der von einem Ende des Raumes bis zum anderen geht. In der Mitte des Fadens ist ein ziemlich schwerer nadelförmiger Zeiger aufgehängt, der je nach der Contraction oder Expansion, welche dem Faden durch die größere oder geringere Feuchtigkeit der Luft ertheilt wird, steigt oder fällt. Manche Färber erhalten die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt, indem sie entweder Wasser auf der Flur ausgießen oder indem sie nasse wollene Tücher in dem oberen Theile aufhängen, oder indem sie in der Mitte des Locals einen Kessel anbringen, in dem Wasser kocht. Die vortheilhafteste von diesen Methoden ist jedenfalls die, daß man feuchte Tücher aufhängt, da die Luft dann nur so viel Feuchtigkeit aufnimmt, als sie wirklich bedarf.

Der Drucker, welcher diese Vorsichtsmaßregeln vernachlässigt, findet, nachdem er eine Zeit lang gedruckt hat, nicht drei Stücke, welche vollkommen identisch sind. Einer der wichtigsten Punkte, auf den er seine Hauptaufmerksamkeit richten muß, ist das Verhältniß der Temperatur zwischen dem feuchten und kalten Orte, in dem die Stoffe verwahrt werden, und dem warmen mit Feuchtigkeit gesättigten Druckraume. Je größer die Differenz dieser Temperatur ist, um so bedeutender wird die Condensation der Feuchtigkeit; er muß daher diese so reguliren, daß die Farbe gut von dem Zeuge angenommen wird, ohne jedoch auszufließen.

Selbst mit allen diesen Vorsichtsmaßregeln muß man sich doch während des Druckes des ersten Stückes überzeugen, ob auch die ganze Menge der Farbe aus den vertieften Stellen der Walze aufgenommen wird. Man thut dieses, indem man ein Stückchen weißes Zeug gegen die Zeichnung auf den Cylinder preßt, nachdem dieser das Zeug passirt und ehe er neue Farbe aufgenommen hat. Nimmt dieses dann noch Farbe auf, so hat man den Beweis, daß das Zeug entweder nicht Feuchtigkeit genug enthalte, oder daß die Luft des Raumes zu trocken sei, oder endlich, daß die Farbe nicht einen hinreichenden Grad von Klebrigkeit habe. Man muß dann den Fehler zu ergründen und ihm abzuhelfen suchen.

Es giebt verschiedene Methoden des Kattundrucks, von denen jede eigene Manipulationen und eigene Hülfsmittel erfordert. Obgleich die Methoden dem Principe nach wesentlich von einander abweichen, so werden sie doch in der Praxis häufig mit einander vereint und geben dann Verfahrungsarten, welche von manchen Schriftstellern als eigene Methoden aufgestellt sind. Wir wollen versuchen, die Methoden nach den wesentlichen dabei in Frage kommenden Principien zu trennen, um eine möglichst große Klarheit in den Beschreibungen zu erzielen.

Erstens: der Krappdruck für lösliche vegetabilische und animalische Farbstoffe. Bei dieser Methode werden die verdickten Beizen auf das Zeug gedruckt und die Farben später im Farbkessel entwickelt, indem die Farben nur an den Stellen aufgenommen werden, welche mit Beize bedruckt sind. Das Verfahren hat diesen Namen erhalten, weil man es namentlich bei den Farben, welche mit Krapp ausgeführt werden, anwendet, die übrigen Farbstoffe sind aber durchaus nicht ausgeschlossen. Man nennt es auch das Kesselfärben, weil die Farben im Kessel entwickelt werden müssen.

Zweitens: der Klotzdruck hat seinen Namen wegen der Anwendung der Klotzmaschine erhalten und darf nicht mit dem Handdruck verwechselt werden. Das ganze Zeug wird erst mit einer Beize geklotzt, dann werden verschiedenfarbige Figuren durch Aufdrucken von anderen Beizen hervorgebracht, und diese sowohl wie der Grund im Farbbade entwickelt, oder man kann auch erst die Beizen aufdrucken und dann das Zeug mit einer anderen Beize auf die Klotzmaschine geben.

Drittens: der topische Druck. Man druckt dabei die Farbe schon fertig, d. h. als Mischung von Beize und Farbbrühe auf das Zeug und befestigt sie nachher durch Dampf. Manche Farben verbinden sich schon mit dem Zeuge ohne Beize und ohne Anwendung des Dampfs, indem sie bloß an der Luft darauf eintrocknen;

sie sind dann manchmal sehr glänzend, stets aber sehr vergänglich.

Viertens: der Reservagen-Druck; bei diesem wird das Zeug erst mit einer verdickten Substanz bedruckt, welche die Eigenschaft hat, das Zeug zu verhindern, an den Stellen, wo sie befindlich ist, Farbe anzunehmen; man nennt sie die Schutzpaste oder Reservage. Nachdem diese Paste nach dem Ausfärben von dem Zeuge entfernt wird, erhält man weiße oder farbige Muster auf farbigem Grunde.

Fünftens: der Aetzbeizen-Druck besteht darin, daß man auf das schon gebeizte oder gefärbte Zeug eine Aetzbeize aufdruckt, welche die Eigenschaft hat, die Beize oder Farbe da zu entfernen, wo sie mit ihr in Berührung kommt. Man erhält auf diese Weise ebenfalls weiße oder helle Figuren auf farbigem Grunde.

Sechstens: der Fayence-Druck wird nur für Indigo angewandt, man druckt diesen Farbstoff im unlöslichen Zustande auf und befestigt ihn auf dem Zeuge durch Anwendung einer Art von Küpe von Eisenvitriol und Kalk, so daß er ins Innere des Zeuges eindringt und nachher durch Aushängen in der Luft darin befestigt werden kann.

Siebentens: der Mandarin-Druck; bei diesem erzeugt man gelbe oder orange Farben, indem man die Stoffe der Einwirkung der Salpetersäure aussetzt. Dieser kann aber nur bei wollenen und seidenen Geweben angewandt werden.

Durch die Verbindung einer oder mehrerer dieser verschiedenen Methoden erlangt der Drucker die außerordentliche Mannigfaltigkeit seiner Zeichnungen auf ein und demselben Stück Zeug. Im Krappdruck, welcher am häufigsten ausgeführt wird und die meiste Belehrung über die ganze Kattundruckerei giebt, sowie auch in die Färberei so sehr eingreift, erkennt man sofort das Verfahren, welches schon von Plinius beschrieben wurde, wie wir früher angeführt haben. Es ist ersichtlich, daß man den Reservagen- und Aetzbeizendruck in Verbindung mit anderen Druck- und Färbeverfahren anwenden kann, indem man entweder die weißen Stellen in diesem Zustande läßt oder andere Farben in diese bringt.

Indem wir nun zu der Beschreibung und Anwendung der verschiedenen Methoden übergehen, müssen wir bemerken, daß wir nur einen kurzen Umriß derselben geben können, da eine genauere Ausführung derselben die Grenzen dieses Werkes bei Weitem überschreiten würde, und müssen diejenigen, welche sich genauer über diesen Gegenstand unterrichten wollen, an die Quellen, welche nur über diesen Gegenstand handeln und woran unsere Literatur so reich ist, verwiesen werden.

Der Krappdruck. Derselbe umfaßt alle organischen Farbstoffe, welche im Wasser löslich sind, wie die des Krapps, der Quercitronrinde, des Blauholzes, des Waus und der Cochenille. Er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Färbeverfahren nur dadurch, daß man die Zeuge nicht ganz mit Beize behandelt, sondern die Beize nur örtlich aufdruckt; die Farbe erscheint, wie bei jenem, erst nachdem die gebeizten Stoffe durch das Farbbad passirt sind.

1) Das Aufdrucken der Beizen. Das Aufdrucken der Beizen ist der erste Schritt, welcher beim Krappdruck geschieht; man nimmt es gewöhnlich mit der Walzenmaschine vor. Die Beize, welche man zu wählen hat, hängt natürlich von der Farbe, welche man nachher im Farbbade entwickeln will, ab; mit demselben Bade kann man verschiedene Farben oder verschiedene Schattirungen auf einmal darstellen, wenn man mehrere Beizen oder dieselbe Beize in verschiedenem Grade der Concentration aufträgt. Man erhält so z. B. eine große Anzahl Nüancirungen, wenn man Rothbeizen, die im spec. Gew. 1,015 bis 1,125 variiren, aufdruckt. Als Verdickungsmittel für die Rothbeizen wendet man gewöhnlich Mehl oder Stärke, oder eine Mischung von beiden an, die Quantität des Verdickungsmittels richtet sich je nach der Dichtigkeit der Beize und der Zeichnung des Musters; durchschnittlich braucht man auf 10 Pfd. Flüssigkeit 1 bis 1½ Pfd. Für eine schwache Beize und für eine feine Zeichnung nimmt man lieber Leiocom oder arabisches Gummi.

Eisenbeizen geben je nach ihrer Concentration in demselben Krapp-Farbbade die verschiedenen Schattirungen, welche zwischen Lilla, Violett und Schwarz liegen. Mischungen von Thonerde- und Eisenbeizen geben im Krappbade die verschiedenartigsten braunen Farben; im Blauholzbade erhält man auf diese Weise schwarze, violette und Purpur-Farben. Thonerdebeizen bilden mit einer Mischung von Cochenille und Quercitron ein schönes Orangegelb.

Es ist wohl kaum nöthig noch anzuführen, daß jede Beize oder jede Concentration derselben Beize mit verschiedenen Blöcken oder Walzen, je nachdem man den Handblock, die Perrotine oder die Walzenmaschine anwendet, aufgedruckt werden müsse.

Um ein Beispiel der Zusammensetzung der Beizen zu geben, wollen wir nur eine von denen hier mittheilen, welche Persoz für Krapproth anführt.

In 100 Pfd. kochendem Wasser löse man 33 Pfd. Alaun, füge unter fortwährendem Umrühren 3 Pfd. krystallisirte Soda und 28 Pfd. Bleizucker hinzu. Man nehme dann 5 Pfd. Blauholz, koche dieses mit Wasser, so daß man 75 Pfd. Extract hat, löse darin 12 Unzen Chlorzink, vermische beide Flüssigkeiten mit einander und verdicke die Beize mit 2½ Pfd. Stärke.

Oder: Man nehme auf 100 Pfd. Wasser 35½ Pfd. Alaun, 24½ Pfd. Bleizucker, 4 Pfd. krystallisirte Soda und 2 Pfd. Kochsalz, vermische dieses mit einer Lösung von 45 Pfd. salpetersaurem Zink von 1,11 spec. Gew., verdicke mit 2½ Pfd. Stärke und füge als Blende eine Lösung von 3 Unzen Indigcarmin in Essig hinzu.

2) Das Trocknen und Lüften. Wenn man ein Zeug, welches mit Beize bedruckt ist, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft trocknen wollte, so würde der Druck nicht seine Regelmäßigkeit behalten, denn die Beize würde ausfließen oder sich ausbreiten, wodurch die zarten Theile des Musters verschwinden, während die größeren Flächen alle Schärfe ihrer Umrisse verlieren müßten. Es ist daher sehr wichtig, daß die Stoffe gleich nach dem Drucke in einen warmen Raum kommen, wo die Farbe oberflächlich getrocknet und da-

her festgehalten wird. Die Temperatur dieses Raumes muß sich je nach der Natur des Farbstoffes der Beize und der Zeichnung des Musters richten. Die Wärme dient aber auch dazu, die essigsauren Salze, aus denen die Beizen größtentheils bestehen, zu zersetzen, die Essigsäure zu verflüchtigen und die basischen Salze auf der Faser zu befestigen.

Das Trocknen der Zeuge geschieht entweder, indem man sie durch die Trockencanäle oder über mit Dampf gefüllte Trommeln zieht. Ein Stück Kattun von 42 Ellen Länge bleibt gewöhnlich ungefähr 2 Minuten im Trockencanale und geht dann in einen großen Raum, wo es je nach der Beize zwei oder mehrere Tage aufgehängt wird, um gelüftet zu werden. Die Atmosphäre dieses Raumes sollte nicht zu trocken sein und wird nur im Winter gelinde erwärmt.

Das Lüften hat den Zweck, die Beizen auf den Stoffen zu befestigen, die Zersetzung der essigsauren Salze vollkommen zu machen und den Oxyden Zeit zu geben, sich mit der Faser zu verbinden. Wenn die Eisenoxydulsalze zu rasch getrocknet werden, so verhärtet das Verdickungsmittel und verhindert die weitere Einwirkung der Luft; daher ist das Lüften in einer feuchten Atmosphäre bei dieser Beize unumgänglich nothwendig, damit das Oxydulsalz durch Aufnahme von Sauerstoff in ein basisches Oxydsalz verwandelt wird. Ebenso nothwendig ist das Lüften, wenn man als Beize das Thonerde-Kali angewandt hat, damit die Kohlensäure der Luft sich mit dem Kali verbinden und die Thonerde in Freiheit setzen könne. Das Lüften der Stoffe, welche mit Rothbeize gedruckt sind, hat nur den Zweck, die Essigsäure vollkommen auszutreiben; dieses geschieht aber gewöhnlich schon beim Trocknen. Man findet indessen, daß die Farbe auf den Zeugen, in denen die Beize schon beim Trocknen vollkommen zersetzt war, nie so lebhaft ausfalle, als wenn die Zersetzung nach und nach beim Lüften stattfindet, da die Thonerde beim Trocknen wohl abgeschieden wird, aber dann selten Zeit hat, sich innig genug mit der Faser zu verbinden, so daß ein Theil derselben durch das Waschen nachher entfernt wird.

Aus den Trockencanälen entweichen große Quantitäten von Essigsäure. Persoz schlug vor, diese zu gute zu machen, indem man die Luft, statt unmittelbar ins Freie gelangen zu lassen, mittelst eines Ventilators durch Kalkmilch triebe, um sie so von dieser absorbiren zu lassen, oder daß man sie mit Kupferblechen, um Grünspan zu erzeugen, oder mit Bleiplatten, um Bleiweiß darzustellen, in Berührung brächte.

3) Das Kuhkothbad. Da die Präcipitation der Beize in Form eines unlöslichen basischen Salzes während des Trocknens und Lüftens nie ganz vollständig ist, so ist es nothwendig, den noch löslichen Theil der Beize vor dem Ausfärben von dem Zeuge zu entfernen, da sonst ein Theil der Beize, statt an den Stellen zu bleiben, wo sie aufgedruckt ist, sich über die ganze Oberfläche vertheilen und in dem Farbbade Unregelmäßigkeiten der Zeichnung veranlassen würde. Die Stoffe werden daher, nachdem sie hinreichend lange gelüftet sind, durch das Kuhkothbad, oder wenn man sehr zarte Farben hat, durch ein Kleienbad genommen, wodurch ein Theil der unzersetzten Beize entfernt wird und nicht mehr auf die unbedruckten Theile wirken kann, indem sie mit den Bestandtheilen des Kuhkothes unlösliche Verbindungen eingeht; das Verdickungsmittel wird entfernt und die auf dem Zeuge zurückbleibende Beize ist mehr fixirt als vorher, indem sie sich ebenfalls mit den Bestandtheilen des Kuhkoths verbindet.

Es ist nicht genau bekannt, in welcher Zeit man zuerst den Koth in der Kattundruckerei anwandte, höchst wahrscheinlich wurde er der Türkischroth-Färberei mit der Absicht entnommen, die Aufnahme der Farbe zu erleichtern; der Gebrauch desselben war ein großer Fortschritt der Druckerei. Er scheint in der Schweiz schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts gebraucht worden zu sein; in Frankreich wandte man ihn erst im Jahre 1790 an.

Der Kuhkoth enthält nach einer Analyse von Penot die folgenden Bestandtheile:

Holzfaser	26,39
Eiweiß	0,63
Chlorophyll	0,28
Gallensüß	1,67
Kochsalz	0,08
Schwefelsaures Kali	0,05
Schwefelsauren Kalk	0,25
Kohlensaures Eisen	0,09
Kieselerde	0,14
Wasser	69,58
Verlust	0,14
	100

Er hat nach Morin's Analyse folgende Zusammensetzung:

Wasser	70,00
Bubulin	1,50
Gallensubstanz	0,50
Grünes Harz mit Fettsäuren	1,52
Eiweiß	0,40
Faserstoff (Cellulose)	24,08
Phosphorsaure, kohlensaure Salze u. s. w	2,00
	100

Schon seit längerer Zeit hatte man sich bemüht, eine Substanz zu finden, welche den Kuhkoth verdrängen könnte; Haußmann untersuchte namentlich die Wirkung der Kreide, des doppelt kohlensauren Natrons und Kalis und der Seife, er fand aber, daß diese nicht dazu geeignet seien und eher die Farbe entfernen, als zu ihrer Befestigung dienen. Erst seit ungefähr 30 Jahren ist es gelungen, ein derartiges Substitut in Form des phosphorsauren Natrons und phosphorsauren Kalkes zu finden. Die Darstellung dieses Kuhkothsalzes wurde den Herren Mercer, Prince und Blyth patentirt.

Man erhält die Substanz, indem man weiß gebrannte Knochen, welche aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk bestehen, mit Schwefelsäure mischt; man wendet dabei aber so viel Säure an, daß der ganze phosphorsaure Kalk in ein saures Salz verwandelt wird. Man fügt dann so viel Soda hinzu, als erforderlich ist, die Phosphorsäure zu binden, und verdampft das Ganze zur Trockne. Der Rückstand liefert beim Vermischen mit Wasser eine Lösung von phosphorsaurem Natron, welche etwas Kalk enthält;

der unlösliche Rückstand besteht aus schwefelsaurem und etwas phosphorsaurem Kalk, beim Gebrauch des Bades rührt man diesen Niederschlag sorgfältig auf und vertheilt ihn möglichst in der Flüssigkeit. Dieses Präparat enthält aber nicht alle die wirksamen Bestandtheile des Kuhkoths. Um den Mangel dieser zu ersetzen, fügt man gewöhnlich etwas Leim hinzu und erhält diesen, indem man Knochen mehrere Tage lang in Wasser unter beständiger Entfernung des Fettes kochen läßt und die Flüssigkeit dann so weit verdampft, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,18 hat.

In manchen Färbereien gebraucht man zur Befestigung der Beizen statt des Kuhkothsalzes Ammoniakgas, welches man in dem Augenblicke auf die Zeuge ausströmen läßt, wo sie die Walze verlassen. Das Ammoniak verbindet sich dabei mit den Säuren, während die Base der Beize in unlöslichem Zustande auf die Faser niedergeschlagen wird. Ob dieses vortheilhaft ist, ist wohl noch nicht bewiesen; es wäre sonst anzunehmen, daß sich dieses Verfahren schon mehr Eingang verschafft hätte.

Um die Wirkung des Kuhkothbades näher zu erklären, wollen wir die verschiedenen Substanzen, welche nach dem Lüften auf dem Zeuge befindlich sind, kurz anführen und dabei annehmen, daß das Muster aus sechs verschiedenen Farben oder Schattirungen bestehe: in diesem Falle sind sechs verschiedene Beizen aufgedruckt, von denen drei Eisensalze enthalten mögen, um damit im Krappbade eine lilla, eine violette und eine schwarze Farbe darzustellen; zwei Beizen mögen aus Thonerdesalzen bestehen, um damit hell- und dunkelrothe Farben zu erlangen; die letzte mag endlich eine Mischung von den vorhergehenden, für braune Farben, sein.

Dieses Beispiel ist gewählt, um zu zeigen, eine wie große Verschiedenheit von Farben mit denselben Ingredienzien im Krappbade ausgefärbt werden kann. Nach dem Trocknen und Lüften werden dann folgende Substanzen auf dem Stoffe sein:

a) Die Verdickungsmittel, welche je nach ihrer Natur leichter oder schwerer in Wasser löslich sind,

b) die Blende, welche erforderlich war, um den rucker über den Gang seiner Arbeiten zu unterrichten; besteht aus Kienruß, Indigo, Campeche-, Brasilienholztract oder anderen Farbstoffen,

c) Thonerde und Eisenoxydhydrat,

d) basische Thonerde- und Eisenoxydsalze,

e) unzersetzte Beizen, sobald die Stoffe nicht lange genug gelüftet waren.

Wenn man sicher sein könnte, beim Druck gerade die richtige Quantität Beize auf dem Zeuge befestigt zu haben, oder daß man selbst den Ueberschuß derselben durch Wasser entfernen könnte, ohne ihn über die weißen Stellen zu verbreiten, so wäre es hinreichend, die Zeuge in passenden Maschinen zu waschen, bis das Verdickungsmittel und der Ueberschuß an Beize völlig verschwunden seien; dieses ist aber leider nicht der Fall, denn Stoffe, welche gleichzeitig und mit denselben Beizen gedruckt sind, haben manchmal Stellen, welche mehr Farbe angenommen haben, als andere, je nachdem sie während ihrer Circulation im Trockenapparate mit feuchter Luft, wodurch eine große Menge Beize fixirt worden ist, oder mit trockner Luft, wodurch das Gegentheil geschehen ist, zusammengekommen sind; es ist daher nothwendig, dieser Ungleichheit des Tones abzuhelfen, indem man die Beizen im Kothbade, an den Stellen, wo sie noch nicht fixirt waren, mit dem Stoffe verbindet. An anderen Stellen befinden sich Theile der Beizen, die zwar zersetzt sind, aber dennoch nur so lose haften, daß sie im Farbbade entfernt werden und sich an den Stellen, welche weiß bleiben sollen, anlegen würden; diese werden im Kothbade beseitigt. Die Säuren, welche noch in den basischen Salzen vorhanden sind, werden durch das Alkali des Bades gesättigt. Endlich müssen die unzersetzten Beizen fortgeschafft werden. Um alles dieses zu erreichen, bedient man sich chemischer und mechanischer Hülfsmittel.

Die ersteren bestehen darin, daß man die Stoffe durch ein bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmtes Bad von Kuhkoth oder Kuhkothsalz passirt, und bezwecken: 1) eine vollständige Verbindung der Thonerde und des Eisenoxyds mit der Faser, indem die Säure der basischen Salze neutralisirt wird; 2) den größten Theil des Verdickungsmittels zu lösen und zu entfernen; 3) die Theile der Beizen, welche nicht mit der Faser verbunden sind, fortzuschaffen und sie zu verhindern, sich über die Oberfläche des Zeuges auszubreiten.

Die mechanischen Mittel bestehen in einem einfachen Waschen und Reiben und bezwecken nicht allein die Lösung der Antheile, welche nicht durch ein bloßes Eintauchen im Wasser aufgenommen werden, sondern auch die Beseitigung der Theile, welche nur lose an der Faser haften. Diese Operationen sind unter dem Artikel Bleichen weitläufig beschrieben worden, es genügt daher, sie hier nur anzudeuten.

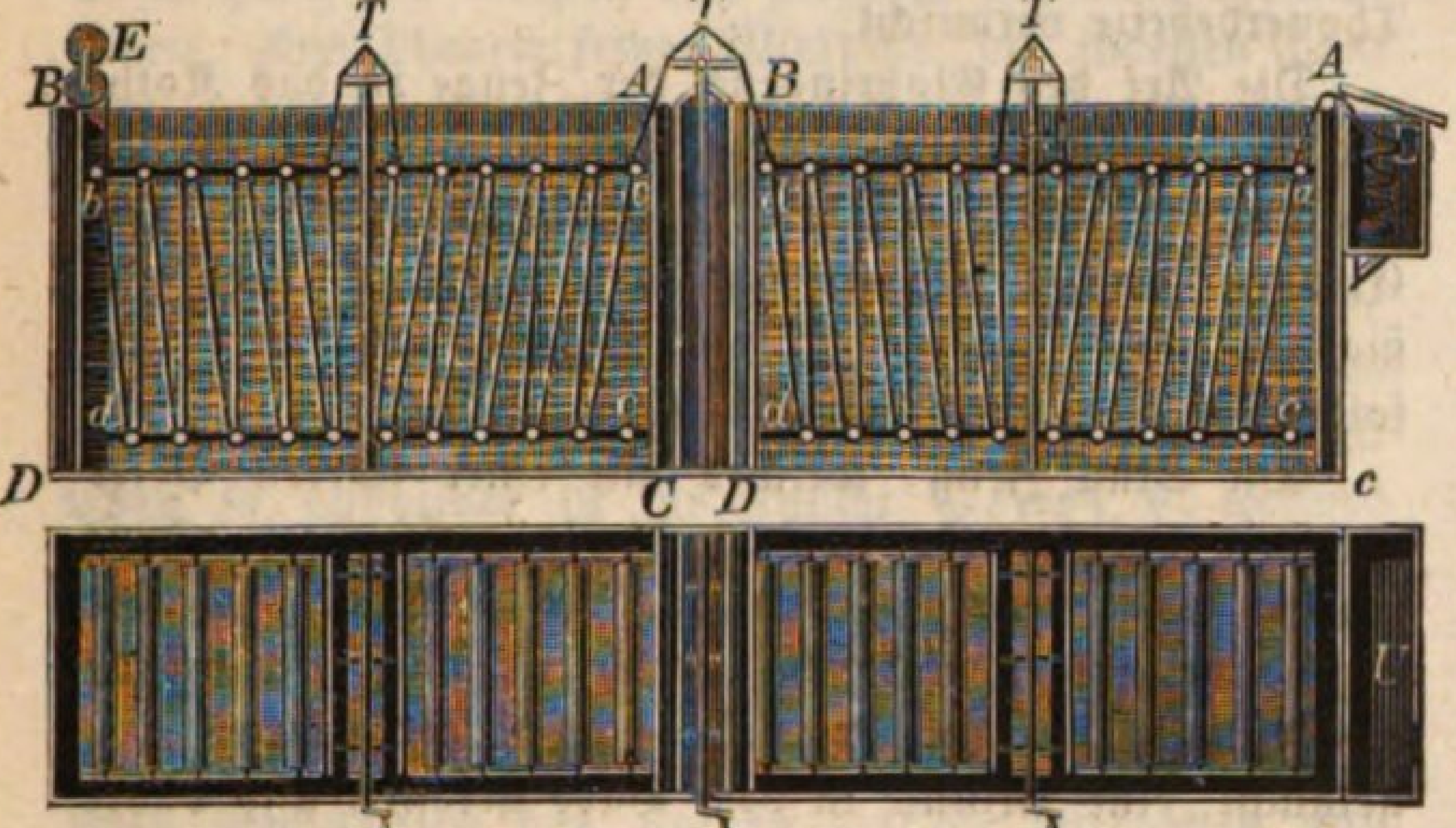
Die chemische Wirkung des Kothes beruht einestheils auf dem Gehalt an phosphorsauren Salzen, wodurch eine doppelte Zersetzung mit den Beizen stattfindet, indem dadurch die Oxyde derselben in Verbindung mit Phosphorsäure vollkommen unlöslich gemacht werden, anderentheils aber auch auf dem Gehalt an cholsauren Salzen und stickstoffhaltigen Substanzen, welche so innige Verbindungen mit den Beizen eingehen, daß diese nachher nicht mehr von dem Zeuge entfernt werden können.

Der Apparat, dessen man sich bei Anwendung des Kuhkoths bedient, besteht gewöhnlich aus einem großen hölzernen Bade, welches 8- bis 10000 Pfd. Flüssigkeit enthält und durch Dampf erwärmt wird; im Innern dieses Bades sind Leitrollen und Walzen angebracht, welche die Bewegung des Zeuges vermitteln und dieses zu gleicher Zeit in Spannung erhalten. Die Rollen liegen in zwei Reihen einander gegenüber; manchmal ist die eine Reihe im unteren Theile und die andere im oberen Theile des Bades, so daß die Stoffe abwechselnd auf und ab gehen; manchmal sind die Rollen an den beiden Seiten angebracht, die Bewegung des Zeuges geht dann fast parallel mit dem Spiegel der Flüssigkeit, sie fängt am unteren Theile an und geht allmälig aufwärts steigend fort. Man befestigt die Rollen entweder in dem Bade selbst oder in einem Rahmen, welchen man aus dem Bade herausziehen und wieder hineinlassen kann.

Fig. 629 stellt die erste dieser Einrichtungen im Grund-

riß und im Querschnitt dar; die Zeichnung enthält statt einer einzelnen zwei Cisternen, *ABCD ABCD*, welche zusammen genommen das Bad bilden. Man kann auf diese Weise in dem einen Kasten Substanzen

Fig. 629.



hinzufügen, welche dazu dienen, die Wirkung des Kothbades zu befördern oder zu unterstützen.

Wenn man z. B. Beizen aufgedruckt hat, welche viel freie Säure enthalten, so fügt man in der ersten Abtheilung eine Quantität Kreide hinzu, um die Säure zu sättigen; wenn die Stoffe dann in die zweite Abtheilung gelangen, so kommen sie mit frischem Kothe zusammen. An dem einen Ende des Apparats ist ein durch einen Deckel verschließbarer Kasten, in welchem die Stoffe bleiben, bis sie gerade in das Bad gebracht werden; man verhindert dadurch, daß sie durch Spritzen an einzelnen Stellen befeuchtet werden, wodurch Flecken entstehen würden. An dem entgegengesetzten Ende des Apparats sind zwei Walzen *EB* angebracht, welche dazu dienen, die Zeuge zu bewegen; dieses wird noch durch die Haspeln *TT* unterstützt.

Die Bewegung dieser Maschine ist sehr einfach; man zieht anfangs zwei Seile um die Rollen in der Richtung, welche das Zeug später nehmen soll, näht die Stücke desselben endweise an einander, befestigt das eine Ende derselben an den Seilen und setzt die Walzen und Haspeln in Bewegung; die Stoffe werden dann fortgezogen, gelangen bei *a* in das Bad und circuliren abwechselnd um die Rollen *cd*, bis sie bei den Walzen *EB* ankommen, und gehen von dort in den Raum, wo sie gewaschen und gereinigt werden.

Fig. 630.

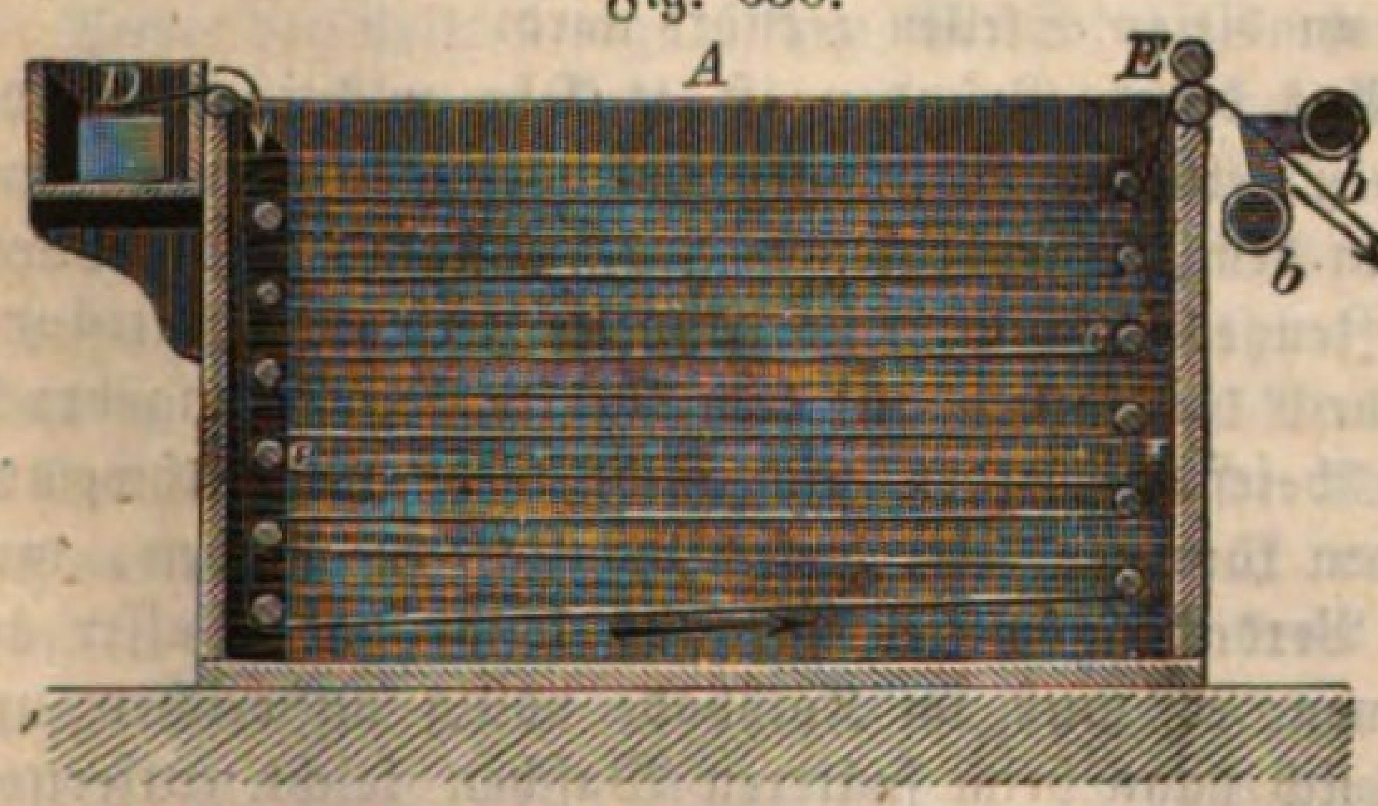


Fig. 630 stellt die zweite Einrichtung des Bades dar. *A* ist eine Cisterne von 10 bis 12 Fuß Länge, 5 bis 6 Fuß Tiefe und derselben Breite. Die Stoffe kommen aus dem Kasten *D*, gehen bis auf den Boden des Bades und steigen in der Richtung des Pfeiles, sich um die Rollen *c* windend, bis sie bei den beiden Walzen bei *E* ankommen. Nachdem sie diese verlassen, passiren sie zwischen zwei kupfernen Cylindern *bb*, welche in einiger Entfernung davon aufgestellt, mit einer Reihe von Löchern durchbohrt sind und einen ununterbrochenen Regen in einer dem Laufe des Zeuges entgegengesetzten Richtung über dasselbe ergießen. Dieses Spülen des Zeuges erleichtert die Operation des Reinigens bedeutend.

Wenn man das Kothbad nicht durch Dampf erwärmen kann, so nimmt man die Operation auf freiem Feuer in einem kupfernen Kessel vor, indem die Zeuge dann auf Rollen in einem beweglichen Rahmwerke circuliren.

Nachdem die Stoffe durch das erste Kuhkothbad passirt sind, werden sie entweder im Waschrade oder auf eine sonstige, im Art. Bleichen beschriebene Weise gewaschen und gereinigt und dann in das zweite Kothbad gebracht. Dieses ist ebenso wie das Farbbad, welches weiter unten beschrieben werden wird, eingerichtet; man näht je zwei Stücke zusammen, so daß sie ein endloses Gewebe bilden, und bringt jedes derselben in eine Abtheilung des Bades. Sie werden darin durch eine Haspel bewegt und dabei einer gelinden Reibung unterworfen, wodurch alle nur mechanisch daran haftenden Theile der Beize entfernt werden. Die Reibung wird um so viel größer, je rascher die Bewegung ist.

Wenn die Stoffe aus dem letzten Kothbade kommen, werden sie nochmals gewaschen und gereinigt und sind dann zum Ausfärben fertig. Nachdem wir so im Allgemeinen die Operation dieses Bades erklärt haben, wollen wir noch einzelne nähere Angaben machen, deren Beachtung erforderlich ist, um einen sicheren Erfolg zu erzielen.

Das Kothbad, durch welches die Stoffe, in ihrer ganzen Weite entfaltet, passirt werden, enthält gewöhnlich 6- bis 8000 Pfd. Wasser und 150 bis 175 Pfd. Koth. Je nach der Natur der Beizen macht man noch einen Zusatz von Kreide, dessen Menge zwischen 3 und 60 Pfd. schwankt.

Da die Zusammensetzung des Bades fortwährend verändert wird, in dem Verhältniß, als seine wirksamen Theile aufgenommen werden, so muß man stets dafür sorgen, daß es auf seinem richtigen Gehalte bleibe, indem man von Zeit zu Zeit frische Substanzen hinzufügt. Man hat namentlich darauf zu achten, daß das Bad nie eine saure Reaction annehme, indem dadurch nicht allein die Beizen nicht befestigt, sondern sogar die, welche schon mit der Faser verbunden waren, wieder entfernt werden würden.

Das zweite Bad ist gewöhnlich etwas schwächer als das erste. Man muß darauf achten, die Stärke des Bades nach den Beizen, welche man angewandt hat, zu reguliren, da man sonst Gefahr laufen würde, daß sie durch die lösende Kraft mancher Bestandtheile des Kothes geschwächt werden würden. Aus diesem Grunde wendet man gewöhnlich in dem ersten Theile des Bades schon gebrauchten Koth an.

Die richtige Auswahl des Kothes ist für den Fär-

ber sehr wichtig, denn seine Eigenschaften können einen großen Einfluß auf die ganze Operation ausüben; man hat gefunden, daß der Koth der Kühe, welche mit trocknem Futter genährt werden, weit besser sei, als der von solchen, welche ihre Nahrung in grünem Zustande bekommen. Persoz führt an, daß der Koth namentlich schlecht ausfalle, wenn man den Thieren Rüben oder Möhren gebe. In mehreren französischen Druckereien hat es sich ereignet, daß große Mengen von Stoffen durch diesen Zufall völlig verdorben wurden, indem die Farben nachher nur höchst unvollkommen und ohne Glanz entwickelt werden konnten. Dieser Unterschied mag daher kommen, daß die Rüben nur eine geringe Menge von Phosphaten und Fetten enthalten und daß diese sich daher auch im Koth nur in sehr geringer Quantität finden können. Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn die Kühe an Durchfall leiden, indem die Nahrungsmittel dann nur theilweis verdaut und mit einem großen Gehalt von Säure aus dem Körper gelangen.

Die Temperatur, bis zu welcher man das Bad erwärmt, variirt von 45 Grad bis zum Siedpunkte, je nach der Ausführung des Drucks, der Art der Beize, der Natur der Farbstoffe, welche diese sättigen sollen, der Intensität des Tones und endlich nach den Eigenschaften der Verdickungsmittel. Die Stoffe, auf welche die Beizen mit Stärke gedruckt sind, erfordern eine weit höhere Temperatur des Bades, als wenn man Senegal-Gummi, Leiocom oder irgend einen anderen, in Wasser leicht löslichen Körper angewandt hat. Man weiß aus Erfahrung, daß die Beizen, welche für Quercitron, Wau und Cochenille bestimmt sind, diese Farbstoffe um so besser aufnehmen, in einer je niedrigeren Temperatur das Kuhkothbad sich befand.

Im Kothbade dient das Eiweiß namentlich dazu, die Theile der Beize, welche von den Zeugen entfernt werden, zu verdecken, so daß sie nachher beim Ausfärben keine Farbe mehr annehmen können; dieses geschieht durch das Gerinnen. Diese Wirkung kann aber nicht mehr eintreten, wenn das Bad gleich anfangs so heiß war, daß das Eiweiß schon beim Hineinbringen der Zeuge coagulirt war, welches bei einer Temperatur von 75° stattfindet. Hierdurch ist der Nachtheil der zu heißen Bäder zu erklären.

Manche Färber fügen etwas doppelt kohlensaures Natron zu dem Bade, um den Nachtheil einer zu hohen Temperatur auszugleichen; es hat sich aber herausgestellt, daß dies nicht immer von Erfolg sei.

Die Dauer des Bades und die Geschwindigkeit der Bewegung erfordern ebenfalls große Aufmerksamkeit.

Beim ersten Bade richtet man die Umdrehungen der Walzen so ein, daß jedes Stück 4 bis 6 Minuten darin bleibt. Beim zweiten Bade regulirt man die Dauer folgendermaßen:

	Dauer des Bades.	Temperatur.
Weißer Grund mit rosa und violettem Muster	10 bis 15 Min.	60 bis 70°.
Weißer Grund mit schwarzem und rothem Muster	15 bis 20 Min.	70 bis 75°.
Mit starken Beizen bedruckte Muster	20 bis 30 Min.	85°.
Für das zweite Ausfärben ..	15 Min.	60°.

Manchmal giebt man dem zweiten Bade eine höhere Temperatur, welche bis zum Siedpunkt steigt; dieses ist für manche Arten des Drucks nicht schädlich, wenn man aber Eisen- und Thonerde-Beizen auf demselben Zeuge aufgedruckt hat, so kann man dadurch Nachtheile haben, da die Eisenbeize sich dann sehr leicht mit der Thonerdebeize vermischt.

Die Art des Einbringens der Zeuge in das Kothbad ist ebenfalls sehr wichtig und kann einen großen Einfluß auf die folgenden Operationen haben. Die Erfahrung hat bewiesen, daß es so rasch und regelmäßig als möglich geschehen muß; dieses geht auch aus folgenden Versuchen von Köchlin hervor:

Ein Stück Zeug, welches mit einer starken Beize getränkt war, wurde in drei Theile zerschnitten, diese wurden nach dem Trocknen in das Kothbad gebracht und dabei folgendermaßen verfahren: das erste wurde ausgespannt auf ein Brett aufgenagelt und plötzlich eingetaucht, eine Minute in dem Bade gelassen und dabei fortwährend bewegt; das zweite wurde ebenfalls ausgespannt, aber langsam eingetaucht, so daß die obere Hälfte erst nach einer halben Minute in die Flüssigkeit gelangte; das dritte wurde zusammengerollt eingetaucht, und sobald es durchnäßt war, entfernt. Alle drei wurden gereinigt und gefärbt. Das erste hatte eine schöne lebhafte Farbe, das zweite war unansehnlich und das dritte nur an einigen Theilen schwach gefärbt und hatte eine große Anzahl weißer Stellen.

Wenn man einen Tropfen Wasser auf das Muster fallen läßt, so wird an der Stelle ein weißer Fleck entstehen; wenn man die Bewegung des Zeuges während des Bades eine kurze Zeit lang unterbricht, so wird man nach dem Färben an der Stelle einen hellen Streifen finden, der sich über die ganze Breite des Zeuges ausdehnt. Um sich diese beiden Thatsachen zu erklären, braucht man nur den Zweck des Kothbades zu kennen, welcher darin besteht, die Säuren der Beize zu sättigen, oder an den Stellen, wo jene nicht befestigt ist, eine doppelte Zersetzung zu bewirken, welche sie unfähig macht, sich mit der Faser zu vereinigen. Es ist daher natürlich, daß die Flüssigkeit, sobald ein Tropfen Wasser auf das Zeug gelangt, oder die Bewegung unterbrochen wird, durch die capillarische Kraft in die Poren dringt und so die Theile der noch nicht befestigten Beize mit sich zieht, welche, indem sie sich auf den weißen Stellen ausbreiten, diesen die Eigenschaft ertheilen, später die Farbe aufzunehmen, wodurch dann die Schärfe der Umrisse an diesen Stellen zerstört wird.

Aus diesen Gründen ist es sehr wichtig, daß die Farben leicht vom Wasser durchdrungen werden und daß in dem Augenblicke, wo die Flüssigkeit in die Poren des Zeuges gelangt, eine doppelte Zersetzung stattfinde, wodurch die Farben auf dem Punkte, wo sie angebracht sind, befestigt werden und nicht mehr weggeschwemmt werden können. Um dieses möglich zu machen, muß das Verdickungsmittel ebenfalls leicht das Wasser annehmen; es muß im Kothbade völlig aufweichen und läßt sich dann beim späteren Waschen leicht entfernen.

Die Anzahl der Stücke, welche durch das Kothbad passirt werden, darf nie eine bestimmte Anzahl überschreiten, selbst wenn man es durch Zusatz frischer Sub-

stanzen stets auf dem richtigen Sättigungspunkte erhält, denn nach einiger Zeit wird das Bad so mit Beizen überladen, daß es diese unfehlbar auf die Gewebe ablagern würde.

Der Kuhkoth spielt eine so wichtige Rolle in der Befestigung der Beizen, daß mehrere Chemiker versucht haben, eine Theorie seiner Wirkung, die indessen doch noch ziemlich unklar ist, festzustellen. Morin schrieb die eigenthümlichen Eigenschaften des Kothes einem Stoffe zu, den er Bubulin nannte und den er entdeckte; er hat dieses aber weder durch directe Versuche bewiesen, noch überhaupt die Eigenschaften dieses Körpers festgestellt, so daß seine Existenz noch fraglich ist. Eben so unhaltbar ist die Ansicht Penot's, welcher nachzuweisen versuchte, daß alle löslichen und unlöslichen Theile des Kothes im Stande seien, die Beizen zu neutralisiren und ihre Oxyde vollständig zu fällen. Camille Köchlin betrachtete namentlich die organischen Substanzen des Kothes als die wirksamen und er wies im Gegensatz zu den beiden Vorigen nach, daß die Basen der Beizen, welche sich im Kothbade finden, darin in Lösung und in verschiedener Quantität existiren können, und zwar in dem Verhältniß ihrer Eigenschaften und der Mengen der vorhandenen organischen Substanzen. Er fand sowohl in dem löslichen als in dem unlöslichen Theile des Bades große Quantitäten von Oxyden; aber eigenthümlicher Weise findet sich in dem unlöslichen Theile nur Eisenoxyd, während in dem löslichen Theile Thonerde und Eisenoxyd enthalten ist.

Alle die Versuche Köchlin's aufzuführen, verbieten die Grenzen dieses Werkes, wir wollen daher nur kurz die Schlüsse, zu denen er kam, mittheilen. Die ersten Theile der essigsauren Thonerde und des Eisens, welche von der Flüssigkeit den Stoffen entzogen werden, bleiben so lange in Lösung, bis der Sättigungspunkt der Flüssigkeit für eine der Verbindungen dieser Salze erreicht wird; die Verbindung der Eisenbeize mit dem Eiweiß fängt dann an sich niederzuschlagen, während die der Thonerde noch so lange in Lösung bleibt, bis die Quantität derselben hinreicht, die Neutralität zu überwiegen. Sobald dieses eintritt, hört die Wirkung des Bades auf und wenn man nicht neue Mengen von Koth hinzufügen würde, so würde die ganze Menge der Beize, welche von der Flüssigkeit aufgenommen wird, wieder auf die weißen Stellen des Zeuges abgelagert werden.

Außer den fixirten organischen Bestandtheilen kommt den phosphorsauren Verbindungen, welche sowohl im löslichen als im unlöslichen Zustande im Kothe existiren, ein Hauptantheil der Wirkung der Bäder zu. Persoz fand, daß selbst der unlösliche phosphorsaure Kalk im Stande sei, die auf die Zeuge gedruckte Beize zu sättigen, und schlug daher vor, diesen statt der Kreide anzuwenden, da dann nicht allein der Zweck erfüllt würde, die freien Säuren zu neutralisiren, sondern auch zu gleicher Zeit durch eine gegenseitige Zersetzung eine bessere Fixirung der Beizen erlangt werden würde. Man kann endlich noch annehmen, daß im Kothbade schon ein Färben auf Kosten der Pigmente des Kothes stattfinde, daß diese Verbindungen aber später im Farbbade durch die größere Affinität der eigentlichen Farbstoffe zu den Beizen wieder zersetzt werden.

Kleienbäder. Für sehr zarte Farben wendet man statt des Kothbades häufig ein Kleienbad zur Befestigung der Beize an, weil die Farbstoffe des Kothes diese Nüancen mehr oder weniger beschädigen würden. Dieses geschieht gewöhnlich bei einem zarten Gelb, Rosa, Lilla, Cochenille oder bei glänzenden Farben, welche entweder aus zwei Farbstoffen oder aus zwei Beizen zusammengesetzt sind, wie goldfarben, zimmt, chocolade, carmeliter, capuziner, kastanien, eigelb, orange, oliven, purpur und orseille oder endlich bei Farben, für die die Beizen auf schon einmal gedruckte Zeuge aufgetragen sind.

Zur Anstellung dieses Bades kocht man 1½ Scheffel Kleie mit einer hinreichenden Menge Wasser und verdünnt dann das Decoct so weit, daß man im Ganzen 6500 Pfd. Flüssigkeit hat. Die Stoffe bleiben zwischen 10 bis 15 Minuten in diesem Bade und werden auf gewöhnliche Weise gereinigt.

Die Wirkung der Kleie ist nicht schwer zu erklären, ihre unorganischen Substanzen bestehen zum größten Theil aus phosphorsauren Alkalien und Erden, die von einer großen Menge Kleber und Eiweiß begleitet sind, sie verbindet daher alle nöthigen Eigenschaften, sowohl um die Beizen zu sättigen und zu befestigen, als auch die Beizen, welche nur lose am Zeuge haften und daher abgespült werden, zu verhindern, sich wieder auf die weißen Stellen niederzuschlagen.

Persoz fand bei der Untersuchung von gebrauchten Kleienbädern, daß sie je nach der Natur der Beizen mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Thonerde und Eisenoxyd in Verbindung mit Eiweiß und Phosphorsäure enthielten; die Kleie wirkt daher ebenso wie der Koth durch ihren Gehalt an phosphorsauren Verbindungen und Eiweiß. Sie enthält ebenfalls verschiedene Fette; sie unterscheidet sich aber dadurch von dem Kothe, daß sie stets eine saure Reaction hat, die aber, wenn es nöthig ist, leicht beseitigt werden kann.

Man gebraucht jetzt die Kleie namentlich zum Schönen der Farben und um die ursprüngliche Reinheit der weißen Stellen des Zeuges, welche beim Ausfärben gelitten haben, wieder herzustellen. Diese Operationen werden später beschrieben werden.

Fixirung mit Kuhkothsalz. Die Darstellung dieses Salzes ist schon früher angeführt worden. Die folgende Beschreibung der Anwendung seiner Lösung wurde Herrn Parnel durch Herrn Mercer mitgetheilt.

Man verschafft sich zuerst eine Lösung dieses Salzes, indem man ein Theil desselben mit vier Theilen Wasser übergießt. 60 Pfd. dieser Flüssigkeit werden mit 20 Pfd. Knochenleimlösung von 1,18 spec. Gew. vermischt, im Bade mit einer hinreichenden Menge warmen Wassers verdünnt und die Stoffe mit einer Geschwindigkeit von 45 Ellen in der Minute hindurchpassirt. Man wendet dabei die gewöhnliche Form des Bades an, welches aber so groß sein muß, daß es 6000 Pfd. Flüssigkeit hält, und in dem so viel Rollen angebracht sind, daß wenigstens 25 Ellen Zeug zu gleicher Zeit darin sind. Die Temperatur des Bades kann dieselbe, wie bei der An-

wendung des Kothes sein; für Krapppurpur und hellrothe Farben sollte sie aber nie 60 Grad übersteigen, für Krappschwarz und dunkelrothe Farben kann sie indeß etwas höher sein.

Das Bad muß häufig durch Hinzufügung von neuen Mengen Salz und Leimlösung erneuert werden. Je nach der Stärke und Menge der Beizen fügt man, nachdem 30 bis 50 Stück Zeug hindurchgegangen sind, 10 Pfd. der Salzlösung und $2\frac{1}{2}$ Pfd. Leimflüssigkeit hinzu.

Nachdem die Stoffe aus dem ersten Bade kommen, werden sie in Wasser gewaschen und dann in ein schwächeres Bad gebracht. Das letztere besteht aus 3000 Pfd. Wasser, zu dem 5 Pfd. der obigen Salzlösung und $2\frac{1}{2}$ Pfd. Knochenleimlösung hinzugefügt sind. In diesem Bade nimmt man 28 oder 30 Stücke 20 bis 25 Minuten lang herum und ermäßigt dabei die Temperatur gegen die des vorigen um 5 bis 10 Grad. Nach je 28 Stücken fügt man $2\frac{1}{2}$ Pfd. Salzlösung und $1\frac{1}{2}$ Pfd. Leimflüssigkeit hinzu. Beide Bäder werden jeden Morgen mit neuer Flüssigkeit beschickt und am Abend entleert.

Vor dem Färben braucht man die Stoffe dann nur noch einer gründlichen Waschung und Reinigung zu unterwerfen.

In manchen Fabriken verbindet man die Anwendung des Kuhkoths mit der des Salzes, man giebt den Zeugen dann erst gewöhnlich ein Kothbad und haspelt sie darauf durch eine schwache Lösung des Salzes, die mit Leim vermischt ist. Andere Färber passiren sie zuerst durch ein Bad, welches zur Hälfte aus Koth, zur Hälfte aus Salz besteht, und nehmen in der zweiten Operation ein Salzbad, von der Stärke des obigen, ohne Koth. Für rothe Krappfarben scheinen diese gemischten Bäder besser zu wirken, als die einfachen, welche nur Koth oder nur Salz enthalten, für Purpur und schwarze Krappfarben zieht man indeß die Anwendung des reinen Kuhkothsalzes vor.

Die Behandlung der Zeuge in den Kothbädern sollte nie so lange fortgesetzt werden, daß die Thonerde sich völlig mit Phosphorsäure sättige, denn die phosphorsaure Thonerde wird nicht leicht von Farbstoffen zersetzt, wodurch das Färben erschwert werden würde. Das phosphorsaure Eisen dagegen bietet den Farbstoffen keine Schwierigkeiten dar.

Man hat gefunden, daß dieselbe Beize eine weit tiefere Farbe hervorbringe, wenn man sie durch das Salzbad passire, als sie erzeugen könnte, wenn sie durch das Kothbad genommen worden wäre. Dieses hat darin seinen Grund, daß die ersteren Bäder einen größeren Gehalt an Phosphorsäure haben als die letzteren. Die Theile der Beizen, welche in den anderen Bädern weggewaschen werden, können in diesen durch die Bildung von unlöslichen, phosphorsauren Verbindungen noch fixirt werden. Man hat dadurch den Vortheil, daß man eine schwächere Beize anwenden kann, um den gewünschten Effect zu erzielen.

Man gebraucht außer dem phosphorsauren Natron und Kalk noch ein anderes Salz als ein Substitut des Kothes, dieses ist das arsensaure Kali oder Natron mit arsensaurem Kalk; man stellt die Bäder hiermit dar, indem man auf 6000 Pfd. Wasser 20 Pfd. saures arsensaures Kali oder Natron nimmt, welches vorher mit der hinreichenden Menge Kreide neutralisirt ist. Das Bad besteht dann aus schwer löslichem, arsensaurem Kalk und leicht löslichem arsensaurem Kali (Natron); es muß, wie jedes andere Bad, von Zeit zu Zeit durch Zusatz von frischer Substanz auf der richtigen Stärke erhalten werden. Die Wirkung dieser Mischung ist ganz der der phosphorsauren Verbindungen analog. Das arsensaure Kali giebt mit den Eisen- und Thonerde-Salzen durch Austausch der Säuren unlösliche Niederschläge, welche sich auf der Faser befestigen.

Wir haben oben angeführt, daß diese chemischen Ersatzmittel des Kothes nur mit einem Zusatze von Leim angewendet werden. Persoz behauptet dagegen, dieser Zusatz sei nach seinen Versuchen nicht unumgänglich nöthig. Nach ihm erhält man stets gute Resultate, wenn die Stärke der Beize richtig regulirt ist und das Bad eine hinreichende Menge Salze enthält, um eine doppelte Zersetzung zu veranlassen; man könne sogar die Waschung zwischen den beiden Bädern umgehen.

Schlumberger führte das gasförmige Ammoniak als ein Ersatzmittel des Kothbades ein. Es eignet sich namentlich zur Fixirung der violetten Eisenbeizen, denn die Thonerdebeizen liefern eigenthümlicher Weise nach der Behandlung mit Ammoniak im Farbbade ziegelrothe Töne.

Bei der Anwendung dieses Alkalis setzt man die Stoffe, nachdem sie aus der Walzenmaschine kommen, drei Tage lang feuchter, warmer Luft aus, sowohl um die Oxydation der Oxydulsalze zu befördern, als auch um die Verbindung mit der Faser zu veranlassen; sie gehen dann in einen Canal, in dem sie mit einem Strome Ammoniakgas zusammentreffen, welches sich mit den Säuren verbindet und die Oxyde fällt.

Man macht die Beizen für diese Art der Fixirung so hygroskopisch als möglich, indem man ihnen ein leicht zerfließliches Salz hinzufügt, damit sie im Stande seien, das Ammoniak leicht aufzunehmen. Hat man eine zu rasch trocknende Beize angewandt, so wird man beim Ausfärben finden, daß diese bei weitem weniger Farbe annimmt, als die anderen, indem das Ammoniakgas dann nicht zur vollen Wirksamkeit gelangen kann. Solche Stoffe, welche ungleichmäßig getrocknet sind, zeigen dieselben Fehler.

4) Das Färben. Nachdem die Stoffe den Kothbädern ausgesetzt und gut gereinigt sind, sind sie zum Färben bereit. Indem wir diesen Theil des Verfahrens beschreiben, wollen wir annehmen, wir hätten nur mit den Farbstoffen des Krapps zu thun; obgleich die Quercitronrinde, die Cochenille und anderen Substanzen ebenfalls verwendet werden, so behandelt man diese doch im Wesentlichen wie den Krapp.

Wenn die Operationen des Färbers sich in allen Theilen in diesem Abschnitte der Kattundruckerei wiederholten, so brauchten wir nur auf die ersten Abschnitte dieses Artikels zu verweisen. Dieses ist aber durchaus nicht der Fall, der Kattundrucker ist weit mehr an bestimmte Formen gebunden. Er muß stets seine Beizen in solch einer Weise combiniren, daß diese ihren richtigen Effect hervorbringen, selbst wenn sie neben schon

ausgefärbten Stellen aufgetragen werden, daß sie unter einander harmoniren und daß sie, wenn sie sich einander decken, keine Mißtöne hervorbringen, und hat endlich dafür zu sorgen, daß die schon vorhandenen Farben durch neu hinzukommende nicht beeinträchtigt werden und daß die Weiße des Grundes rein erhalten bleibt.

Man gebrauchte früher zum Ausfärben eingemauerte kupferne Kessel; sie befanden sich in einem geräumigen Locale und waren mit einer Bühne umgeben, damit die Arbeiter sie bequem erreichen konnten. Ueber jedem war eine Haspel angebracht, welche ein Arbeiter durch eine Kurbel in Bewegung setzte, während zwei andere Arbeiter, welche diesem gegenüberstanden, die Stücke mit Stangen abwechselnd in die Flüssigkeit drückten und wieder über die Haspel warfen; der vierte Arbeiter war damit beschäftigt, die Temperatur des Bades allmälig zu erhöhen. Da die Stücke nicht in Form eines endlosen Gewebes vereinigt waren, so war es nöthig, die Bewegung zu unterbrechen und zu ändern, sobald man an dem einen Ende ankam, um die Stoffe dann wieder in entgegengesetzter Richtung in die Flüssigkeit zu tauchen. Sobald das Krappbad, nachdem es allmälig erwärmt war, bis zum Kochpunkt kam und die Stoffe sich eine hinreichende Zeit darin befunden hatten, beendigte man die Operation, spülte die Zeuge und brachte sie in die Reinigungsmaschine.

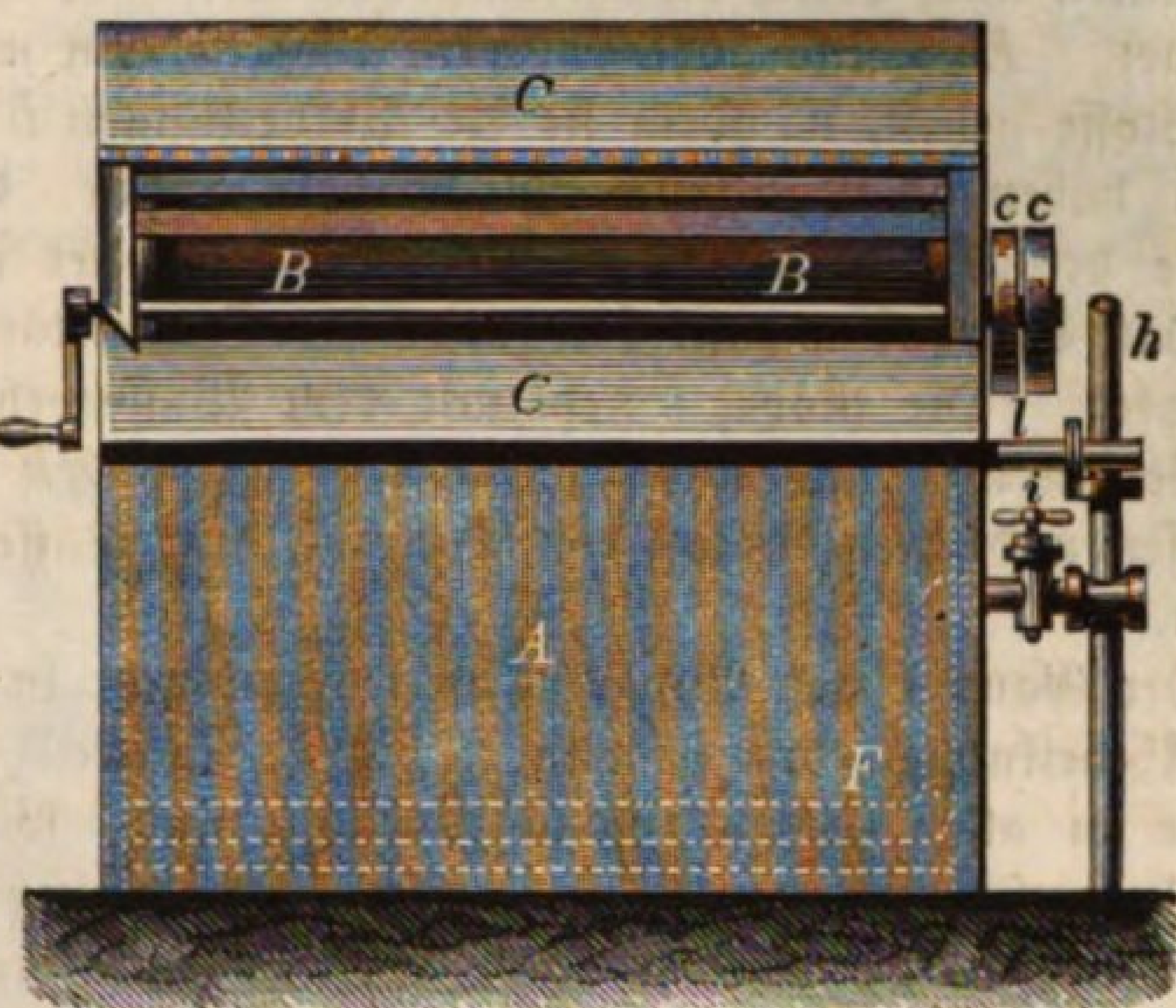
Bei diesem Verfahren war es unmöglich, wie groß auch die Aufmerksamkeit der Arbeiter sein mochte, zu verhindern, daß einzelne Theile der Zeuge mit den erhitzten Seiten des Kessels in Berührung kamen, wodurch die Beize an diesen Stellen modificirt wurde und daher Ungleichheiten veranlaßte. Um diese nachtheiligen Einflüsse zu vermeiden, wandte man verschiedene Mittel an; manchmal legte man das Innere des Kessels mit dickem Packtuch aus; manchmal setzte man einen großen Korb in den Kessel und bewegte die Zeuge in diesem. Später ersetzte man die ovalen Kessel durch viereckige kupferne Cisternen von 6 bis 10 Fuß Länge, worüber eine Winde angebracht war, mittelst derer man die Stücke auf mechanische Weise bewegen konnte. Zuletzt wurden diese kupfernen Gefäße durch hölzerne Kasten, welche durch Dampf erwärmt werden, ersetzt; man spart dabei, wenn auch nicht an Brennmaterial, so doch an Handarbeit und hat den Vortheil, daß die Stoffe nicht den nachtheiligen Einflüssen der früheren Einrichtungen ausgesetzt sind.

Die hölzernen Kasten sind in der Krappfärberei jetzt größtentheils durch solche verdrängt, welche aus gußeisernen Platten zusammengesetzt sind, da man gefunden hat, daß das Metall nicht mehr schädlich auf die Farbstoffe wirkt, sobald es ganz mit Rost überzogen ist(?).

Ein Dampfkessel von hinreichender Größe liefert die Wärmequellen für sämmtliche Bäder, welche in der Druckerei vorhanden sind; er steht mit ihnen durch eine große Röhre, von der kleinere abzweigen, in Verbindung und versieht so jedes mit Dampf. Außerdem hat man eine Maschine, welche die sämmtlichen Haspeln in Bewegung setzt. Auf diese Weise erlangt man mit einem guten Aufseher und 2 bis 3 Arbeitern einen solchen Erfolg, wie man ihn früher mit 60 bis 100 Arbeitern nie erreichen konnte.

Fig. 631 bis 633 stellen das Farbbad dar und zwar Fig. 631 im Aufriß, Fig. 632 im Grundriß und Fig. 633 im Querdurchschnitt. Dieselben Buchstaben bezeichnen dieselben Theile in den verschiedenen Zeichnungen.

Fig. 631.



A ist ein hölzerner oder eiserner Trog von ungefähr 6 Fuß Länge, 4 Fuß Breite und 4 bis 5 Fuß Tiefe, in den der Krapp und die erforderliche Menge Wasser gebracht werden. Oberhalb desselben befindet sich die Walze *B*. Er ist durch die Scheidewand *a* der Länge nach und durch die Bretter *bbbb* der Breite nach in verschiedene Räume getheilt, in welche die Stoffe gelangen, nachdem sie die Walze *B* verlassen. Auf die Walze *B* sind 6 bis 8 Leisten genagelt; an dem einen Ende ihrer Achse befinden sich die Riemenscheiben *cc*, welche durch die Maschine in Bewegung gesetzt werden; beim Färben von sehr feinen Geweben, wie Musselinen

Fig. 632.

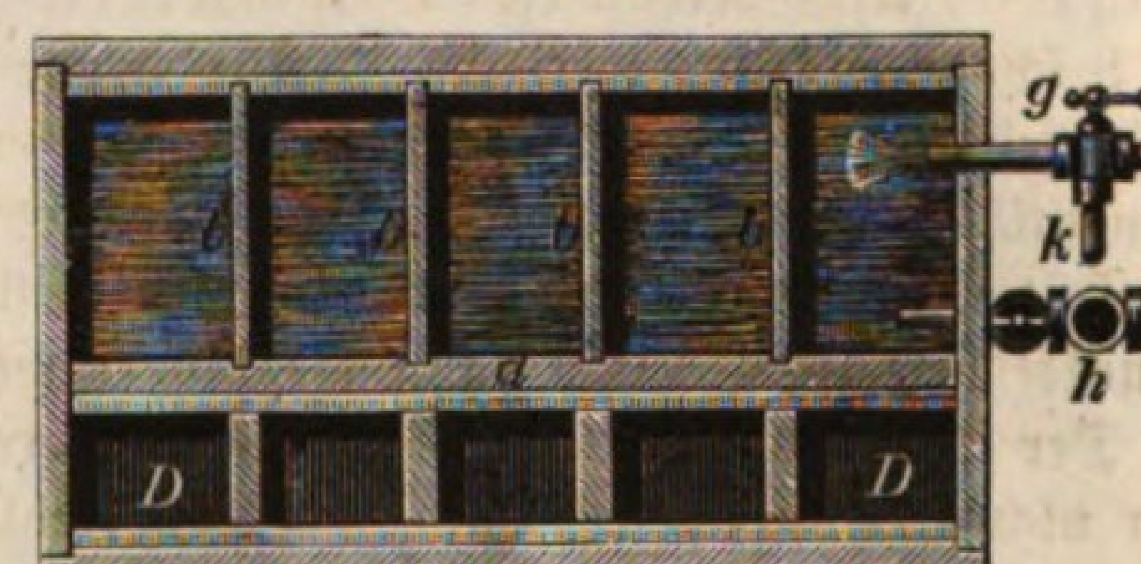
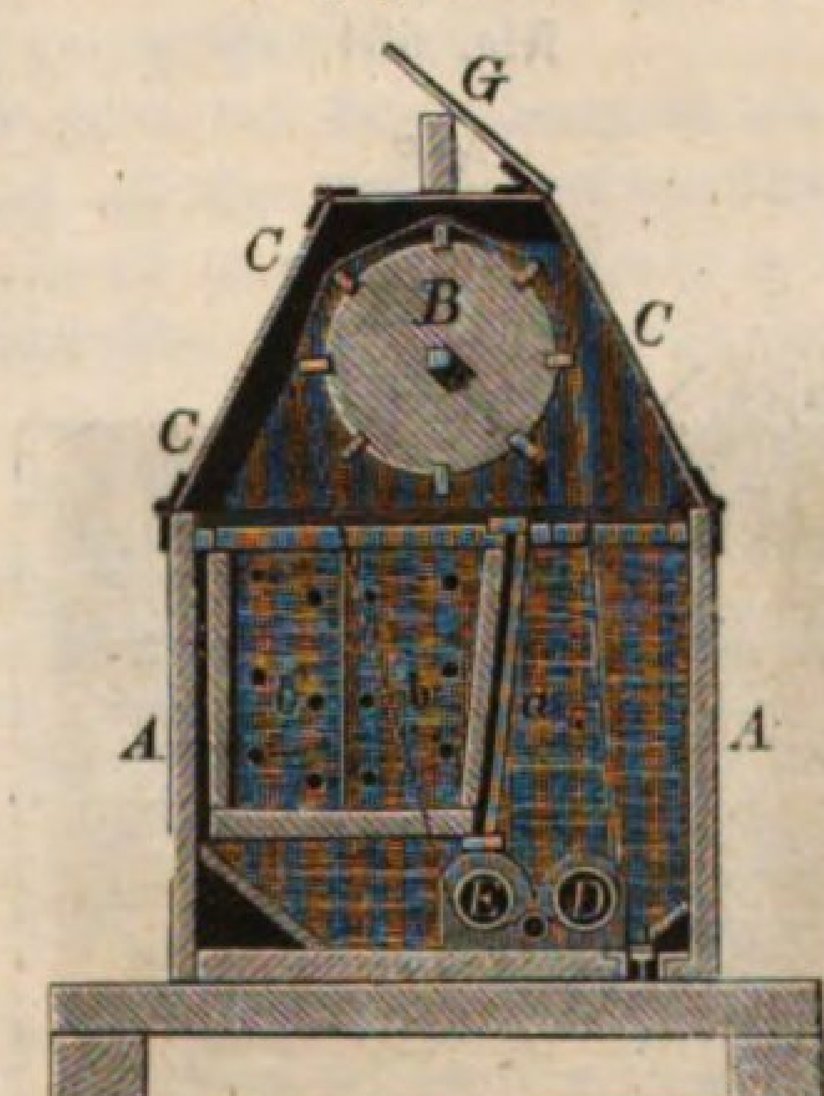


Fig. 633.



u. s. w. dreht man die Walze mit der Hand durch eine Kurbel. *CCCC* sind hölzerne Klappen, welche in Scharnieren hängen und nach Belieben geöffnet und geschlossen werden können. Die beiden oberen werden von unten nach oben, die anderen von oben nach unten geöffnet. *DE* sind hohle kupferne Walzen, um welche die Stoffe gehen, nachdem sie die Abtheilungen *b* verlassen haben. *F* ist eine durchbohrte Röhre, durch welche der Dampf aus dem Rohre *h* zugeleitet wird.

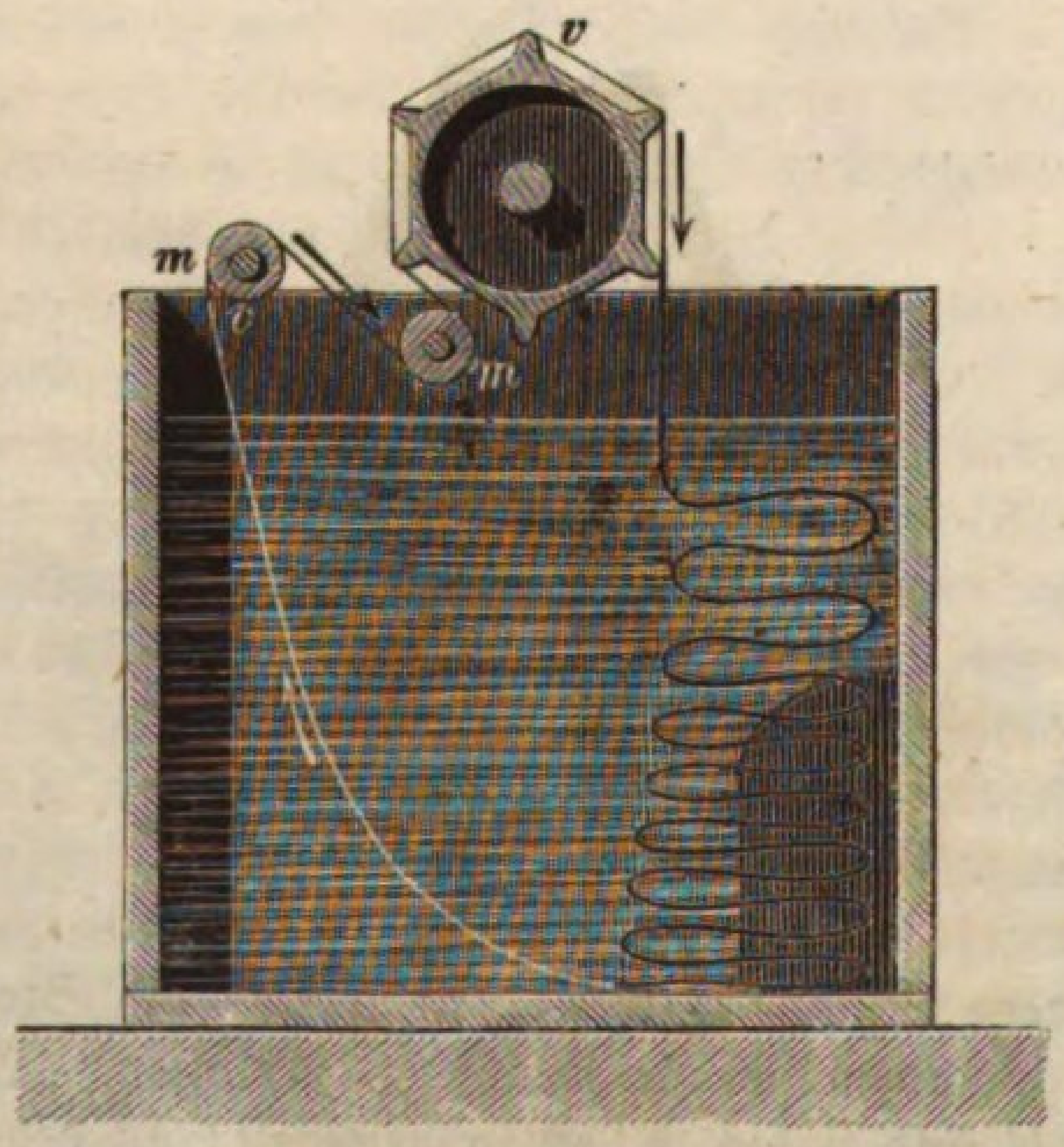
Das Schraubenventil *i* regulirt die Quantität des Dampfes. Die Röhre *l* steht mit dem Wasserbehälter in Verbindung; sie wird durch den Hahn *gk* verschlossen und dient dazu, den Trog *A* mit Wasser zu füllen.

Der Gang dieses Apparats ist sehr einfach; in jede der Abtheilungen bringt man 2 bis 3 Stücke Zeug, welche an allen Enden zusammengenäht sind, so daß man in unserem Bade 10 bis 15 Stücke gleichzeitig ausfärben kann. *cc* werden dann in Bewegung gesetzt, die Stoffe circuliren dadurch fortwährend um die drei Walzen und gelangen stets wieder in die ihnen eigenen Räume zurück.

Die Scheidewände *bbb* sind dazu angebracht, um ein Verwickeln der Zeuge zu verhüten, denn sobald dieses einträte, würde die Circulation aufgehoben, während die Bewegung der Walze fortdauert. Diese würde die Stoffe dadurch beschädigen und zerreißen. Wie große Vorsichtsmaßregeln man auch nehme, so wird es doch manchmal, namentlich wenn die Stoffe zu lang sind und wenn zu viele Falten sich vorfinden, eintreten, daß sie sich an einem Punkte verschlingen und dann mehr oder weniger leiden. Der Arbeiter, welcher den Apparat überwacht, hat dann nichts Eiligeres zu thun, als den Fehler zu heben und die Bewegung wieder herzustellen, um das Zerreißen zu verhindern und das Färben gleichmäßig zu machen.

In Rouen giebt man den Stücken gewöhnlich eine sehr große Länge; man unterstützt die Wirkung der großen Walze dann durch zwei kleinere Walzen, welche

Fig. 634.



durch ihre Friction das Zeug ziehen und so eine Unterbrechung der Bewegung verhindern. Fig. 634 stellt einen Querdurchschnitt dieser Einrichtung dar. Die Theile des Apparats, welche wir schon früher beschrieben haben, sind darin weggelassen.

Die beiden Cylinder *mm* dienen dazu, das Zeug während der Circulation, welche in der Richtung der Pfeile von *v* nach *v* geht, zu spannen und es zu verhindern, sich an den Seiten des Kastens anzulegen.

In jedem Bade ist ein Thermometer angebracht, um die Temperatur zu bestimmen und um die allmälige Steigerung derselben zu controliren.

Die Fig. 635 giebt eine Ansicht des Farbbades und der dazu gehörigen Apparate.

Nachdem wir so die mechanischen Operationen des Färbers beschrieben haben, wollen wir jetzt die Aufmerksamkeit auf den subtilsten Theil dieses Gegenstandes lenken, nämlich die chemische Wirkung der verschiedenen Substanzen, welche dabei in Betracht kommen, erklären.

Einer der wichtigsten Punkte, der nie außer Acht gelassen werden darf, besteht darin, daß der Krapp nur dann schöne und lebhafte Farben giebt, wenn er Kalksalze enthält, oder wenn diese in dem Wasser, welches man anwendet, vorhanden sind; ist keins von beiden der Fall, so hilft man diesem Mangel ab, indem man eine gewisse Quantität Kreide in das Bad bringt. Dieses ist zuerst von Haußmann festgestellt und von allen übrigen Forschern, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, bestätigt worden, unter Andern von Persoz, Schlumberger und D. Köchlin. Der Drucker muß daher stets hierauf aufmerksam sein.

Bei der Auswahl des Krapps muß man auf seinen Ursprung, d. h. auf den Boden, auf dem er gewachsen ist, auf sein Alter und endlich auf die Veränderungen, welche er erlitten haben kann, aufmerksam sein. Alle diese Gegenstände sind bei Krapp (S. 590 ff.) besprochen worden.

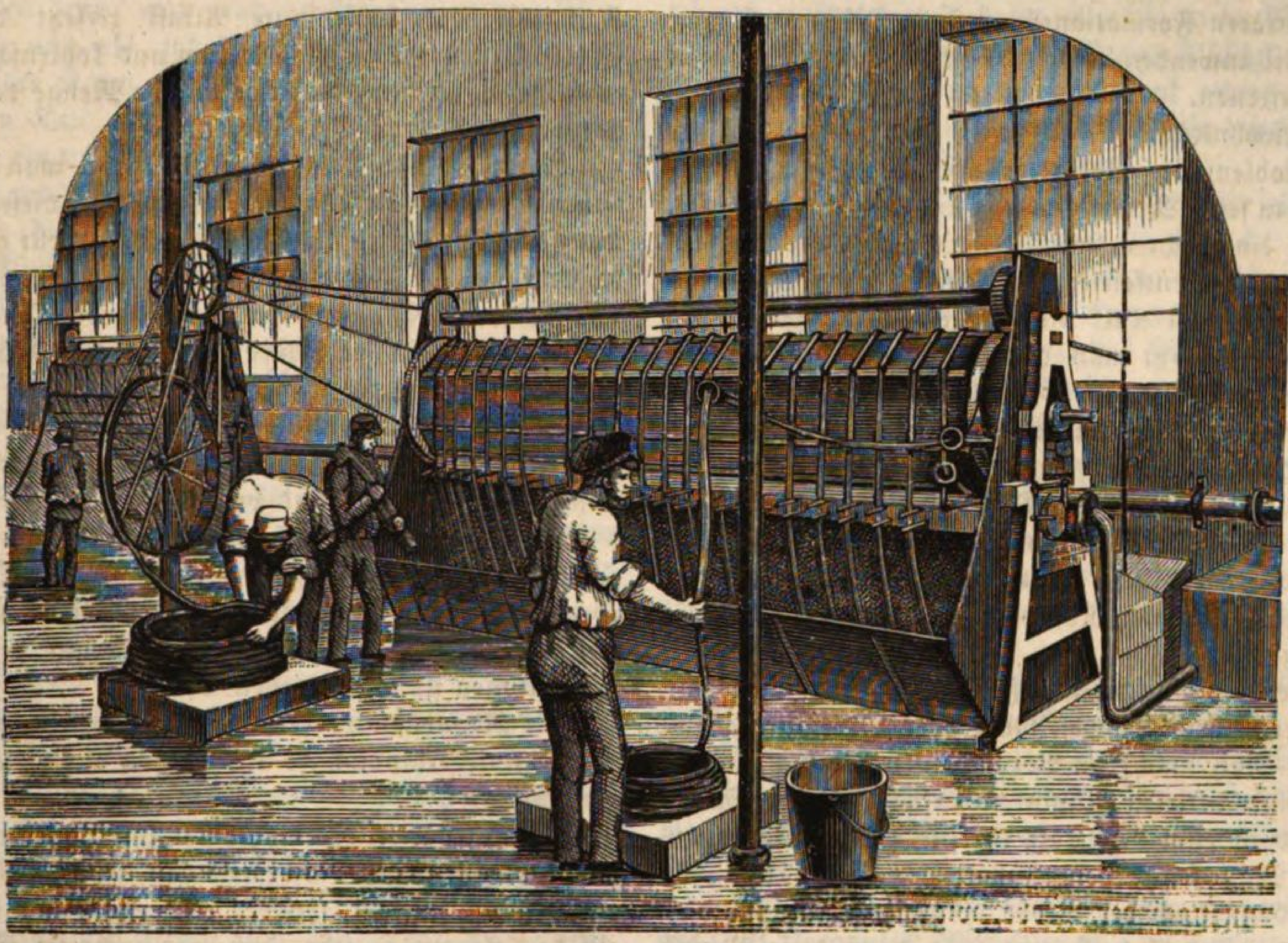
Es ist ganz sicher, daß man nie gute Farben erlangen wird, wenn man im Farbbade einen Krapp anwendet, der auf kieseligem, kalkfreiem Boden, wie z. B. im Elsaß gewachsen ist, und diesen noch mit destillirtem Wasser ansetzt. Fügt man aber eine gewisse Menge Kreide zu einem solchen Bade oder vermischt man den Krapp mit solchem, der von kalkreichem Boden geerntet ist, wie der Palud, so erhält man selbst mit dem Elsaffer Krapp schöne glänzende und dauerhafte Farben, welche weder durch Waschen noch durch das Schönen leiden. Die Kreide ist daher ein unbedingt nothwendiger Bestandtheil der Krappbäder. Zwischen den verschiedenen Palud-, welche viel Kalk enthalten, und den Elsaffer Krappsorten, in denen sich gar kein Kalk findet, liegen eine große Menge Zwischenstufen; man brauchte diese nicht weiter zu beachten, wenn man beim Färben nicht an eine gewisse Grenze des Kalkgehalts gebunden wäre; man könnte dann nur einen Ueberschuß von Kreide zusetzen und mit jeder beliebigen Krappsorte, welche nach dem augenblicklichen Marktpreise am vortheilhaftesten wäre, arbeiten. Dieses geht aber leider nicht, denn die Kreide selbst und namentlich die Verbindungen, welche der Kalk mit anderen Bestandtheilen des Krapps eingeht, fixiren eine gewisse Menge Farbstoff und entziehen ihn dem Bade; man muß daher bei der Anstellung des Bades sich zuerst eine passende Mischung des Krapps auswählen, dann nach dieser den Zusatz von Kreide be-

rechnen und beides der Qualität des Wasser, mit dem man arbeitet, anpassen.

Was das Alter des Krapps betrifft, so stimmen alle Beobachtungen darin überein, daß ein Krapp, welcher schon einige Jahre gelagert hat, weit bessere Resultate liefert, als ein ganz frischer. Wir haben hierauf schon hingewiesen und bemerkt, daß die Veränderung des Krapps in einer Art Gährung bestehe, durch welche die gelben Farbstoffe in rothes Alizarin verwandelt werden.

Der Krapp enthält eine große Menge verschiedener Pectinkörper, die nach dem Uebergießen mit Wasser in einer Temperatur von 25 bis 30° leicht in Pectinsäure übergehen. Man kann dieses beobachten, wenn man eine Quantität Krapp mit lauwarmem Wasser zu einem Brei anrührt und diesen einige Zeit stehen läßt; nach ungefähr zwei Stunden ist das Ganze in eine gelatinöse Masse verwandelt; wenn der Krapp viel Kalk enthielt, so kann man dann mit Wasser keinen Farbstoff mehr

Fig. 635.



extrahiren, da die Pectinsäure, mit dem Kalke verbunden, die Eigenschaft hat, den Farbstoff in unlöslichem Zustande niederzuschlagen, wodurch er dem Färber völlig verloren geht. Hierdurch ist es auch begreiflich, daß man aus dem gebrauchten Krapp, der im Farbbade erschöpft ist, noch eine bedeutende Menge Alizarin darstellen kann, wenn man ihn mit Säuren behandelt.

Die Pectinsäure verhindert die Extraction des Farbstoffs nicht, der pectinsaure Kalk schlägt ihn dagegen nieder; man sollte daher annehmen, unsere obige Behauptung müsse unrichtig sein, denn sobald man keinen Kalk im Bade hat, kann sich dieses unlösliche Salz nicht bilden und somit auch kein Verlust an Farbstoff eintreten; aber die Erfahrung hat es reichlich bewiesen, daß der Kalkgehalt unumgänglich nöthig sei. Eine wissenschaftliche Erklärung hierfür zu geben, ist unmöglich, wir müssen uns vorläufig damit begnügen, die Wahrheit des Satzes anzunehmen, bis der Gegenstand näher untersucht ist.

Beim Färben mit dem holländischen und ähnlichen Krappsorten, welche nur eine geringe Menge fertig gebildeten Farbstoffs, dagegen viel Chromogen enthalten, bekommt man stets Farbentöne, welche eine Beimischung von Gelb haben, das Roth grenzt dann ans Scharlach. Diese Nüancen sind nicht so beständig wie die anderen, sie leiden sehr beim Waschen mit Seife, man passirt sie daher zum Reinigen später durch ein Kleienbad, wodurch sie nicht so angegriffen werden.

Dasselbe tritt bei dem Garancin ein, welches aus holländischem, elsasser und neapolitanischem Krapp dargestellt ist, da es nur wenig Alizarin und viel von den übrigen Farbstoffen enthält. Das Garancin aus türkischem Krapp oder Lizari, welches sehr reich an Alizarin ist, giebt die schönsten Farbentöne, die sich durch große Dauerhaftigkeit auszeichnen, vorausgesetzt, daß die Bereitung des Garancins richtig und die Einwirkung der Säure nicht zu heftig war. War die Fabrikation aber unrichtig geleitet, so erhält man selbst aus diesem Material, obgleich man die größte Sorgfalt in der Färberei anwandte, nur scharlachrothe Farben, die dieselben Uebelstände wie die obigen haben.

Im Allgemeinen kann man annehmen, daß der Werth des Garancins sich zu dem der Krappsorten, aus welchen er gemacht ist, wie 4 zu 3 verhalte, und dabei bessere Farben liefere, als das rohe Material. Durch die Einwirkung der Säure wird der Kalkgehalt völlig entfernt, dennoch braucht man dem Garancinbad keine Kreide zuzusetzen und kann es mit weichem Wasser

anstellen. Dieses ist ein neues Räthsel, welches man wohl nur durch die Annahme erklären kann, daß die Stoffe, welche das Alizarin im gewöhnlichen Bade maskiren, durch den Einfluß der concentrirten Schwefelsäure zerstört werden.

Wenn man mit einem sehr weichen Wasser arbeitet, wie z. B. Regen-, Schnee- oder destillirtem Wasser, so braucht man die Eigenschaften desselben nicht mehr weiter in Betracht zu ziehen, man wählt dann nur die passenden Krappsorten aus und macht die entsprechenden Zusätze; ist das Wasser aber hart, wie solches, welches in den tertiären Formationen entspringt, so muß man solche Mittel anwenden, welche die schädlichen Substanzen daraus entfernen.

Die gewöhnlichste Beimischung des Wassers ist der zweifach kohlensaure Kalk; arbeitet man mit Krapp, so muß man seine Menge kennen, um danach den Zusatz der Kreide einzurichten, wendet man aber Garancin an, so muß man ihn entfernen, weil sonst ein Antheil des Farbstoffs mit dem Kalk niederfallen würde.

Manchmal erhitzt man das Wasser vor dem Färben zum Kochen; das lösliche Kalksalz wird dadurch zersetzt, es entweicht die freie und halbgebundene Kohlensäure, während der einfach kohlensaure Kalk als unlöslicher Niederschlag gefällt wird. Dieser setzt sich beim Stehen am Boden ab, man kann dann die klare Flüssigkeit abziehen und verwenden. Der Anwendung dieses Verfahrens steht aber die Kostspieligkeit und der Zeitaufwand entgegen.

Ein besseres Verfahren besteht darin, den Kalkgehalt des Wassers durch Schwefelsäure oder Oxalsäure abzuscheiden. Man macht im Voraus einen Versuch, indem man mit einer titrirten Flüssigkeit versucht, wie viel Säure erforderlich ist, um den Kalk in einem Liter Wasser zu binden. Man kennt den Inhalt der Farbbäder und berechnet dann nach der Probe, wie viel Säure für das ganze Bad erforderlich ist, und fügt dann diese Menge hinzu. Man giebt den beiden genannten Säuren deshalb den Vorzug vor allen übrigen, weil sie mit dem Kalk Verbindungen eingehen, welche durch die Farbstoffe nicht zersetzt werden und daher auch nicht schädlich wirken können.

In den großen Waschanstalten Londons entfernt man den ziemlich bedeutenden Kalkgehalt des Themsewassers, indem man noch so viel Kalkwasser hinzufügt, als erforderlich ist, um den doppelt kohlensauren Kalk in die neutrale kohlensaure Verbindung zu verwandeln. Die ganze Masse des Kalks wird dann gefällt und bleibt beim Filtriren des Wassers mit allen mechanischen Verunreinigungen desselben auf dem Sandfilter zurück. Man muß für dieses Verfahren ein sehr großes Reservoir für das Wasser haben, damit der größte Theil des Niederschlages bis zu Boden sinken könne, ehe die Flüssigkeit auf das Filtrum kommt, weil sie sonst entweder trübe durchlaufen könnte oder das Filter so verschlämmen würde, daß es nach einiger Zeit unbrauchbar wäre. Die Quantität des zuzufügenden Kalks muß vorher genau bestimmt werden, um einen Ueberschuß von Aetzkalk, der auf die Farben und Beizen schädlich wirken würde, zu vermeiden.

Die meisten Färber wenden eine bestimmte Menge Aetzkali oder Natron an und fällen den Kalk durch diese Agentien ebenfalls als neutrales, kohlensaures Salz. Andere vermindern die Härte des Wassers durch einen Zusatz von Gerstenkleie; dieses geschieht aber wegen der größeren Kosten selten.

Enthält das Wasser außer dem zweifach kohlensauren Kalk auch Chlorcalcium, so entfernt man beide durch einen Zusatz von Aetznatron oder Kali; die Erfahrung hat bewiesen, daß dem letzteren der Vorzug zu geben sei. Die freie Kohlensäure verbindet sich dabei mit dem Alkali unter Abscheidung von neutralem kohlensaurem Kalk und das kohlensaure Alkali zersetzt dann das Chlorcalcium, indem Chlorkalium und kohlensaurer Kalk entsteht. Man muß die erforderliche Menge des Alkalis vorher durch einen Versuch bestimmen.

Statt des Kalis und Natrons kann man mit demselben Erfolge Seifenwasser anwenden; dieses braucht indessen nicht eigens zu dem Zwecke dargestellt zu werden, da man solches gebrauchen kann, welches schon zum Waschen oder Schönen der Zeuge gedient hat. Das Alkali der Seife verbindet sich mit den Säuren und Salzen des Wassers, während die Fettsäuren der Seife mit dem Kalke unlösliche Verbindungen — Kalkseifen — eingehen, welche zu gleicher Zeit alle übrigen Beimischungen einhüllen und präcipitiren.

Für manche Farbennüancen kann man mit Vortheil gerbstoffhaltige Substanzen, wie Galläpfel, Quercitron oder Sumach zur Verbesserung des Wassers anwenden; dieses geschieht aber nur selten und muß bei gewissen Farbentönen ganz vermieden werden.

Die Magnesiasalze des Wassers verhalten sich ebenso wie die Kalkverbindungen und werden auf dieselbe Weise entfernt.

Das Eisen, welches manchmal im Wasser vorkommt, hat nicht allein den Nachtheil, daß dadurch ein Verlust an Farbstoff entsteht, sondern es zerstört auch die Nüancen des Krapps so sehr, daß man nicht im Stande ist, schöne hellrothe oder rosa Töne damit auszufärben. Wenn der Drucker sich auch alle erdenkliche Mühe gegeben hat, sich ein völlig reines Wasser zu verschaffen, so kann es sich doch ereignen, daß es zufällig diese schädliche Substanz aufnimmt, und zwar aus zwei Ursachen. Am häufigsten geschieht es, daß durch Regengüsse oder plötzlich steigendes Wasser Thonablagerungen des Ufers oder des Landes, durch welches das Wasser fließt, fortgerissen werden. Diese enthalten stets Eisen und würden es in die Bäder bringen, wenn man das Wasser unmittelbar anwenden wollte; man kann es aber leicht entfernen, wenn man das Wasser so lange stehen läßt, bis es vollkommen klar geworden ist, und es erst dann anwendet, oder besser, indem man das Wasser durch ein Filter laufen läßt. Ein weit größerer Nachtheil besteht aber darin, wenn das Wasser durch Moor- oder Torfboden fließt. Die in Verwesung begriffenen organischen Substanzen dieser Erdreiche setzen ihre Bestandtheile in solcher Weise um, daß möglichst einfache Verbindungen entstehen. Sie enthalten in ihrer Zusammensetzung sowohl Eisen wie Schwefel, im ursprünglichen Zustande mit den übrigen Elementen gepaart. Bei der Vermoderung vereinigen sich diese beiden Substanzen unter Bildung von Kiesen. Diese würden als

solche dem Färber nicht schaden, da sie als unlösliche Körper im Boden ruhen; wenn das Wasser aber fällt, so kommt die atmosphärische Luft mit den Kiesen in Berührnng, der Sauerstoff verbindet sich sowohl mit dem Schwefel wie mit dem Eisen, wodurch ein leicht lösliches schwefelsaures Salz entsteht. Das Salz wird dann, sobald das Wasser wieder steigt und in das Erdreich eindringt, aufgenommen und gelangt in die Reservoirs des Färbers.

Wenn solche Umstände eintreten, muß man mit der größten Vorsicht zu Werke gehen, da der Nachtheil sehr groß werden kann; man muß mit Reagentien dem Eisen nachspüren und es, sobald man es entdeckt, entfernen. Man scheidet es am besten durch einen Zusatz von phosphorsaurem Kali aus. Es entsteht dann durch doppelte Zersetzung ein unlöslicher Niederschlag von phosphorsaurem Eisen und schwefelsaures Kali. Die Eisenverbindung kann durch Filtration entfernt werden oder man kann das Wasser auch mit dem Niederschlage gebrauchen. Es entsteht dann allerdings ein Verlust an Farbstoff, dessen Menge der Quantität des Eisens entspricht; das Farbbad wird etwas geschwächt, aber nicht verdorben, da das phosphorsaure Salz sich nicht mit den Beizen vereinigen kann.

Indem wir annehmen, der Drucker habe sich über die Sorte des Krapps, die Quantität der zu gebrauchenden Kreide, die Qualität des Wassers oder über den Zusatz, wenn dieses nicht rein sein sollte, entschieden, so bleibt nur noch übrig, die näheren Umstände und die für das Krappfärben am besten passenden Verhältnisse und die Einflüsse, welche durch manche Agentien geltend gemacht werden könnten, zu betrachten.

Ist es vortheilhaft, den Krapp längere Zeit vor dem Ausfärben mit Wasser in Berührung zu lassen, und hat die Temperatur des Wassers einen Einfluß auf denselben?

Eine bestimmte Menge Avignon-Krapp wurde eine Zeit lang mit eiskaltem Wasser in Berührung gelassen, die Flüssigkeit darauf filtrirt, sie war bedeutend gefärbt und ertheilte den gebeizten Zeugen, welche in dieselbe gebracht wurden, eine gute Farbe. Wandte man statt dessen Wasser von 30° Wärme unter sonst denselben Umständen an, so hatte das Filtrat kaum die Eigenschaft zu färben. Beim Elsasser Krapp war dieser Unterschied nicht bemerklich. Schlumberger untersuchte diesen Gegenstand näher und stellte seine Resultate in folgender Tabelle zusammen. Er wandte dabei jedesmal 46 Grm. Avignon- und Elsasser Krapp an, digerirte sie 15 Minuten lang in $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser bei verschiedenen Temperaturen und bestimmte die Menge des Krapps, welche wirklich erschöpft war, nach einer vorher construirten Farbenscala, deren Werth er kannte.

Temperatur der Flüssigkeit.	Intensität der erlangten Farbe, nach dem Gewichte des Krapps bestimmt. Avignon	Elsasser
0°	6 Grm.	9 Grm.
12,5	2 „	7 „
30	1 „	5 „
50	2 „	6 „

Diese Experimente beweisen, daß die Behandlung des Krapps mit warmem Wasser eher einen schädlichen als vortheilhaften Einfluß hat(?).

Es ist behauptet worden, die Behandlung des Krapps mit warmem Wasser habe die Wirkung, durch eine Art von Gährung manche Stoffe zu zerstören, die den Farbstoff maskiren und verdecken; dieses ist indessen bis jetzt noch nicht bewiesen und hat sich in der Praxis nicht bewährt.

Bei der Anstellung der Farbbäder hat man darauf zu achten, den Krapp und die Kreide so gleichförmig als möglich durch das Wasser zu vertheilen. Man erreicht dies am besten, wenn man die Substanzen anfangs mit nur wenig Wasser befeuchtet, dieses mit einem Spatel gut einknetet und dann allmälig mehr Wasser hinzufügt, bis man die richtige Menge Flüssigkeit in dem Bade hat. Man muß dabei darauf achten, daß alle Klumpen und zusammengeballten Theile durch kräftiges Umrühren völlig zerdrückt werden.

Die Quantität des Krapps, welche für eine gewisse Menge Stücke Zeug erforderlich ist, läßt sich nicht mit irgend welcher Genauigkeit angeben; sie richtet sich:

1) nach der Qualität des Krapps;

2) nach der Beschaffenheit des Wassers;

3) nach der Art der Muster, die, je nachdem sie mehr oder weniger Beize enthalten, mehr oder weniger Farbstoffe erfordern;

4) nach der Vollkommenheit, mit welcher die Kothbäder und das Reinigen der Stoffe gelungen ist, denn wenn beides nicht richtig ausgeführt ist, so bleiben stets Theile der Beize daran haften, die das Farbbad schwächen;

5) nach der Methode des Schönens und Waschens, welche man nach dem Ausfärben anwendet;

6) nach der Temperatur, bei welcher das Ausfärben stattfindet; denn solche Beizen, welche keine hohen Wärmegrade vertragen, erfordern eine um so größere Menge Farbstoff;

7) nach der Art der Stoffe; denn leichte Gewebe, wie z. B. Jaconnets, Musseline u. s. w., erfordern weniger Farbstoff als schwere Kattune, welche weit mehr Pigment fixiren als jene.

Die Menge des Wassers, welche man zur Anstellung der Bäder verwendet, hat ebenfalls einen großen Einfluß auf das Gelingen der Arbeit, denn das Verhältniß des Wassers modificirt die Farbkraft ein und derselben Sorte Krapp bedeutend; dieser Punkt muß aber ebenfalls den praktischen Kenntnissen des Druckers überlassen bleiben, da man keine festen Regeln dafür aufstellen kann, indem dieses von der Qualität des Wassers, welches man zu seiner Verfügung hat, und von den übrigen Umständen, unter denen man arbeitet, abhängt.

Ist es gleich, ob man die Zeuge feucht oder trocken, kalt oder warm in das Farbbad bringt? Der erste Theil dieser Frage ist leicht zu beantworten. Es ist weit vortheilhafter, wenn man die Zeuge in trocknem Zustande in das Bad gelangen läßt, denn sie nehmen den Farbstoff dann nur allmälig auf, und je langsamer dieses geschieht, um so fester wird die Verbindung. Manche betrachten den zweiten Theil als gleichgültig, die Erfahrung hat aber bewiesen, daß man weit bessere Resultate erhalte, wenn die Stoffe warm in das Bad gebracht werden, und zwar am besten, wenn man sie

erwärmt, indem man sie über trocknen Wasserdampf, der also unter hohem Drucke ausströmt, passiren läßt. Dieses läßt sich daher erklären, daß durch die Wärme ein luftverdünnter Raum in den Poren des Zeuges entsteht; beim Abkühlen im Bade gelangt die Flüssigkeit dann leicht in dieselben und setzt darin ihren Farbstoff ab, der sich sonst mehr an der Oberfläche lagern würde.

Die günstigste Temperatur des Bades, bei welcher die Stoffe in dasselbe gebracht werden müssen, liegt zwischen 50 und 60°; wenn man bei dieser Temperatur beginnt, so erhält man einen Farbeneffect von + 31; mit demselben Krapp unter sonst analogen Umständen erhält man einen Effect von — 31, wenn man die Zeuge bei einer Temperatur von 92° in das Bad gehen läßt: zwischen diesen beiden Wärmegraden liegt also ein Unterschied von 62 Proc. Niederere und höhere Temperaturen geben stets ungünstige Resultate. Diese Versuche sind von Schlumberger weiter ausgeführt, er stellte sich Bäder von stets gleicher Zusammensetzung dar, ließ die Stoffe jedesmal zwei Stunden darin, begann mit Temperaturen, die von 0 bis 100° variirten, und erhitzte jedes Bad allmälig zum Kochen. Die Stoffe waren in gleicher Menge und mit derselben Qualität der Beize bedruckt. Er erhielt folgende Resultate:

Temperatur des Wassers beim Eröffnen des Bades.	Farbeneffect in positiven und negativen Mengen des Krapps. Der Normaleffect = 0.
0 Grad	— 26 Proc.
20 „	— 17 „
40 „	0 „
60 „	+ 17 „
80 „	— 17 „
100 „	— 50 „

Nach diesen Experimenten würde man eine große Menge Krapp sparen, wenn man die Stoffe stets bei einer Temperatur des Bades von 60° in dasselbe brächte; man erhält auch factisch die größte Ausbeute auf diese Weise, aber manche Farbenüancen, wie z. B. ein zartes Rosa, ertragen eine so hohe Wärme nicht; man muß ein solches Bad bei einer weit niedrigeren Temperatur eröffnen. Ein anderer Nachtheil besteht darin, daß die Pigmente bei dieser Wärme zu rasch fixirt werden und dann selten schöne Resultate geben; außerdem hat man gefunden, daß die Farben dem Einfluß der späteren Operationen weit besser widerstehen, wenn das Bad bei 20, 30 oder 40 Grad eröffnet ist. Der Grund dieser beiden letzten Thatsachen beruht darin, daß die Farben, wenn sie allmälig mit den Beizen in Berührung kommen und langsam von ihnen aufgenommen werden, zum großen Theil im Innern der Faser präcipitirt werden; findet das Gegentheil Statt, so lagern sie sich in Form einer Kruste darauf ab, verstopfen die Poren und können dann beim Waschen leicht wieder fortgeschafft werden, indem sie nur als ein Lack aufliegen, nicht aber in inniger Vereinigung mit der Faser sind.

Die Farbbäder müssen, nachdem das Zeug hineingebracht ist, entweder allmälig höher erwärmt oder doch ganz gleichmäßig auf derselben Temperatur erhalten werden; man darf nie die Wärme geringer werden lassen und sie darauf wieder steigern, da man sonst bedeutende Verluste an Farbstoff erleiden würde. Schlumberger hat nachgewiesen, daß ein Krappbad, welches auf 55° erwärmt war, dann auf 33° abgekühlt, wieder auf 70° erwärmt, nochmals auf 40° erkaltet und endlich zum Kochen erhitzt war, durch diese Behandlung 40 Procent seines Färbvermögens verloren hatte (?).

Kann man die Dauer der Zeit, während welcher die Stoffe im Bade bleiben, beliebig verlängern, um so den Krapp möglichst zu erschöpfen, oder ist es besser, die Dauer des Bades zu verringern und die Temperatur desselben um so viel rascher zu steigern? Ein anonymer Schreiber theilte der industriellen Gesellschaft in Mühlhausen ein Memoire mit, in welchem er angab, man erziele das beste Resultat, wenn man die Stoffe nie länger als zwei Stunden im Bade lasse, da eine längere Dauer desselben nur Verschwendung von Farbstoff, Arbeit, Feuer und Zeit herbeiführe. Schlumberger hat dieses widerlegt, indem er zeigte, daß man die Behandlung im Bade mit Vortheil auf 4 bis 7 Stunden ausdehnen könne, wenn man nur dafür Sorge trage, daß die Steigerung der Temperatur ganz allmälig geschehe. Die folgende Tafel giebt eine Uebersicht seiner Versuche:

Dauer des Färbens.	Dauer des Kochens.	Resultate des Färbens, in positiven und negativen Quantitäten des Krapps ausgedrückt.
½ Stunde	5 Minuten	— 25 Proc.
1 „	10 „	— 15 „
2 „	15 „	0 „
3 „	30 „	0 „
4 „	30 „	+ 8 „
5 „	40 „	+ 8 „
6 „	40 „	+ 8 „
7 „	40 „	+ 17 „
8 „	60 „	+ 17 „

Die Versuche zeigen auf klare Weise, daß man bei einem länger fortgesetzten Färben, statt einen Verlust zu erleiden, einen bedeutenden Mehrertrag von Farbstoff erhält und daß die passendste Zeit sieben Stunden sei (?); man muß dabei aber dennoch berechnen, ob der größere Ertrag an Farbstoff den Aufwand an Zeit und Brennmaterial aufwiegt und ob es nicht unter Umständen wenigstens besser sei, die Zeit auf fünf Stunden zu beschränken. Dabei kommt noch ein Umstand in Betracht, nämlich, wenn man zu lange färbt, so tritt ein ähnlicher Uebelstand wie bei einer zu rasch ausgeführten Operation ein, d. h. die Farben widerstehen den folgenden Behandlungen nicht so gut und nehmen nie einen so schönen Glanz an, als wenn eine gewisse Zeitdauer, die aber für jede Nüance verschieden ist, nicht überschritten wird, da die fremden Farbstoffe des Krapps dann ebenfalls fixirt werden und so den eigentlichen Ton verdecken.

Um zu entscheiden, ob es nöthig sei, das Bad bis zum Sieden zu erhitzen, um ihm möglichst viel Farbstoff zu entziehen, nahm Schlumberger mehrere Operationen bei verschiedenen Temperaturen mit Avignon- und Elsasser Krapp vor und unterhielt sie mit denselben Mengen je drei und acht Stunden. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate dieser Operationen:

Temperatur der Farbbäder.		Resultate der Bäder von drei Stunden.		Resultate der Bäder von acht Stunden.	
Im Anfange.	Beim Schluß.	Avignon-Krapp.	Elsasser Krapp.	Avignon-Krapp.	Elsasser Krapp.
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
0°	0°	— 95	— 95	— 95	— 95
10	10	— 96	— 92	— 89	— 89
20	20	— 89	— 79	— 70	— 79
30	30	— 79	— 70	— 30	— 46
40	40	— 55	— 58	0	— 22
40	50	— 38	— 46	+ 17	— 14
40	60	— 22	— 38	+ 17	— 6
40	70	— 14	— 24	+ 17	0
40	80	— 6	— 6	+ 17	+ 8
40	95	0	0	+ 17	+ 8
40	100	+ 8	+ 6	+ 17	+ 8

Aus dieser Uebersicht lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Daß die Temperatur des Bades hoch sein muß, wenn man dem Bade keine lange Dauer geben will, da man bei einem dreistündigen Färben bis auf 95° gehen muß, um den normalen Farbenton zu erlangen; daß man bei einer niedrigeren Temperatur Verlust hat und durch das Kochen des Bades noch einen Vortheil erlangen kann.

2) Daß es im Gegentheil bei lange dauernden Bädern nicht erforderlich ist, das Bad zum Kochen zu bringen, da bei achtstündiger Dauer eine Steigerung von 40 auf 50° dieselben Erfolge erlangen läßt, welche man in höheren Temperaturen erreicht. Dieser Punkt ist nicht ohne Wichtigkeit, denn in manchen Fällen würde die hohe Temperatur von entschiedenem Nachtheil sein.

3) Daß man bei einer Temperatur unter 40° bedeutende Verluste an Farbstoff habe, die aber immer mehr abnehmen, um so näher man dieser Temperatur kommt. Einzelne Farben, wie helle Rosa, können nur bei niedrigen Wärmegraden erlangt werden, der Verlust des Farbstoffs wird dann wieder ausgeglichen, indem man die Bäder in einer größeren Wärme mit einer anderen Beize erschöpft.

4) Daß der Krapp aus dem Elsaß eine höhere Temperatur als der Avignon-Krapp erfordert und daß bei einer geringen Wärme der Verlust beim ersteren durchschnittlich größer als beim letzteren ist.

In Betreff der Wirkung der Luft auf das Farbbad kann man nicht zweifeln, daß diese einen bedeutenden Einfluß auf dasselbe habe, denn wenn man ein frisches Bad der Luft aussetzt, so nimmt es eine rothe Farbe an und scheidet einen Theil des Farbstoffs aus, der indessen beim Ausfärben wieder gewonnen wird. Ist der Zutritt der Luft dem Bade förderlich oder hinderlich? Es ist bekannt, daß der Elsasser Krapp, welcher anfangs nur wenig Farbstoff liefert, beim Liegen an der Luft bedeutend gewinnt und dadurch ein weit größeres Farbvermögen erhält als vorher; man sollte daher annehmen, daß die Bäder eher an Güte zunehmen als verlieren müßten; dennoch sind die Ansichten der Techniker über diesen Gegenstand getheilt und man kann bis jetzt noch nicht nachweisen, auf welcher Seite das Recht ist.

Der nächste Gegenstand, dem wir unsere Betrachtung zuwenden müssen, ist der Einfluß, welchen fremde Körper, die in das Bad gelangen, auf dieses ausüben. Schlumberger war der Erste, welcher die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt richtete. Er hatte gefunden, daß die Abwesenheit des kohlensauren Kalkes den einzigen Unterschied zwischen dem Elsasser und dem Avignon-Krapp bedinge, und wußte außerdem aus den Versuchen Haußmann's, daß der Gehalt an kohlensaurem Kalk zum Gelingen des Färbens unbedingt erforderlich sei. Er wollte versuchen, ob andere Stoffe dieselbe Eigenschaft besäßen und dem Elsasser Krapp ein eben so großes Farbvermögen wie dem von Avignon zu ertheilen im Stande seien. Seine Versuche bewiesen, daß einzelne Substanzen dieselbe Wirkung haben, wie z. B. der phosphorsaure Kalk, während wieder andere, wie z. B. das Kupferoxyd und die kohlensauren Salze desselben im Stande seien, die Färbekraft des Krapps vollkommen zu zerstören.

Derselbe anonyme Schriftsteller, dessen wir schon früher erwähnt haben, erforschte ebenfalls die Wirkung der verschiedenartigsten Körper auf das Krappbad. Obgleich nicht alle Resultate desselben bestätigt sind, so haben doch manche derselben ein hinreichend großes Interesse, um sie hier aufzuführen. Um diese Resultate zu erlangen, bildete er zwei sehr ausgedehnte Farbenscalen mit bestimmten Mengen Krapp, mit denen er die Resultate der verschiedenen Operationen vergleichen konnte. Um diese Scalen zu construiren, nahm er vier gleich große Stücke Zeug, klotzte zwei derselben mit Thonerdebeizen, von denen die eine sehr concentrirt, die andere sehr schwach war; die anderen beiden wurden mit Eisenbeizen von derselben Stärke, wie die der Thonerdebeizen getränkt. Er begann mit einem sehr schwachen Krappbade, dessen Gehalt er genau kannte, färbte darin die mit schwacher Beize getränkten Zeuge aus; nahm dann ein etwas stärkeres Bad von ebenfalls bekanntem Gehalt, färbte dasselbe Zeug darin u. s. f., bis er den Punkt erreichte, bei dem die Beize gesättigt war und bei einem größern Gehalt an Krapp nicht mehr an Intensität der Farbe gewann. Nachdem er so Abstufungen, welche bekannten Mengen Krapp entsprachen, erhalten hatte, wiederholte er dieselben Manipulationen mit den Zeugen, welche die starken Beizen enthielten, begann aber mit einem Bade, welches um einen Grad stärker war als das letzte der ersten Scala, und fuhr fort, sich auch mit dieser Beize eine bestimmte Reihenfolge von Farbentönen zu construiren, von denen jede einer gewissen Menge Krapp entsprach. Er wandte dann bei allen seinen Versuchen gebeizte Zeuge an, welche den ersten völlig gleich kamen und eine Quantität Krapp, welche gerade das Mittel zwischen dem höchsten und dem geringsten Gewicht der Scala war. War irgend eine Substanz ohne Einfluß auf das Farbbad, so mußte der in der Mitte der Scala befindliche Ton erlangt werden, der mit 0 bezeichnet wurde; vermehrte der Zusatz die Färbekraft, so erhielt er eine Farbe, welche in der Scala über dem Nullpunkt lag, und unterschied diese durch +; wenn das Entgegengesetzte stattfand, so erhielt die Nummer das Zeichen —.

Jeder Farbenton hatte seine fortlaufende Nummer von 1 aufwärts steigend, wie die Grade des Thermometers.

Auf diese Weise war es möglich, den Einfluß einer großen Menge verschiedener Substanzen auf das Farbbad zu studiren und seine Resultate correct mitzutheilen. Wir wollen jetzt die Resultate seiner Versuche in tabellarischer Zusammenstellung geben und bei jeder die Schlüsse, welche sich daraus ziehen lassen, kurz anführen:

Einfluß der Alkalien auf die Farbbäder:

1 Th.	Potasche	auf 60	Th. Krapp	giebt	— 5	Proc.
1 „	Soda	„ 60	„ „	„	— 8	„
1 „	Aetzkalk	„ 60	„ „	„	— 30	„
1 „	kohlensaurer Kalk	„ 60	„ „	„	— 46	„
1 „	Ammoniak	„ 20	„ „	„	— 5	„
1 „	„	„ 60	„ „	„	— 28	„

Diese Tafel zeigt, daß die Alkalien und alkalischen Salze die färbende Kraft der Bäder verringern.

Einfluß der Oxyde der Metalle und Erden auf die Farbbäder:

1 Th.	Magnesia	auf 120	Th. Krapp	giebt	— 16	Proc.
1 „	kohlensaure Magnesia	„ 60	„ „	„	— 13	„
1 „	Bleioxyd	„ 60	„ „	„	— 11	„
1 „	Zinkoxyd	„ 60	„ „	„	— 26	„

Wenn alle Metalloxyde auf diese Weise studirt wären, sagt Persoz, so würde er verschiedene, wie z. B. das Kupferoxyd, gefunden haben, die das Farbvermögen völlig aufheben.

Einfluß der Säuren auf die Farbbäder:

1 Theil			Th. Krapp			
Schwefelsäure	von 1,81	auf	120	giebt	— 22	Proc.
Salzsäure	„ 1,18	„	120	„	— 20	„
Salpetersäure	„ 1,33	„	120	„	— 9	„
Weinsäure		„	120	„	— 23	„
Oxalsäure		„	120	„	— 17	„
Citronensäure		„	120	„	— 22	„
Essigsäure		„	60	„	— 6	„
Borsäure		„	120	„	— 7	„
Benzoesäure		„	120	„	+ 21	„
Arsenige Säure		„	60	„	+ 6	„
Phosphorsäure		„	120	„	+ 8	„

Die Gegenwart der meisten Säuren hat daher einen schädlichen Einfluß auf das Farbbad, nur die Benzoe-, arsenige und Phosphorsäure machen hiervon eine Ausnahme und vermehren die Farbe, während alle übrigen sie schwächen. Dieses Resultat wird bei den beiden letzten allgemein angenommen, bei der Benzoesäure ist es jedoch nicht bestätigt. Es ist nicht überraschend, daß die Säuren im Allgemeinen schädlich wirken, wenn man die Rolle, welche die Farbstoffe spielen, in Betracht zieht. Sie sind wohl sämmtlich schwache Säuren und haben die Neigung, sich mit den Basen der Beizen zu verbinden, dieses ist ihnen aber nicht möglich, sobald stärkere Säuren zugegen sind, da sie dann selbst in unlöslichem Zustande abgeschieden werden, während die Säuren mit den Basen lösliche Salze bilden. Unter gewissen Umständen kann jedoch ein Zusatz von Säuren, namentlich von Schwefelsäure oder Oxalsäure, günstig wirken. Wenn man ein Bad von Paludkrapp und reinem Wasser oder von Elsasser Krapp und Kreide so weit aufgebraucht hat, daß es keinen Farbstoff mehr liefert, so kann man es durch Hinzufügung dieser Säuren theilweis wieder regeneriren, indem der Farbstoff, welcher in Verbindung mit Kalk in unlöslichem Zustande abgeschieden ist, dadurch wieder dem Bade zugängig gemacht wird, indem die Säure die unlösliche Kalkverbindung zersetzt, den Farbstoff frei macht und selbst ein unschädliches Salz mit dem Kalk bildet. Wenn man aber selbst in diesem Falle zu viel Säure anwendet, so tritt dennoch der Schaden ein, da der Ueberschuß der Säure, nachdem sie den Kalk gebunden hat, auf die Beizen der Zeuge wirkt.

Die arsenige und Phosphorsäure spielen, wie wir gesehen haben, im Bade eine ganz andere Rolle, wie die übrigen Säuren; dieses rührt daher, daß sie mit den Basen der Beizen unlösliche Verbindungen bilden, sie vereinigen sich mit ihnen und bleiben mit auf der Faser fixirt, während alle übrigen Säuren lösliche Salze bilden und die Beizen von der Faser entfernen. Dasselbe würde aber auch bei diesen Säuren eintreten, wenn sie in zu großem Ueberschuß angewandt würden, indem die unlöslichen neutralen Salze dann in lösliche saure verwandelt würden.

Einfluß verschiedener Salze auf die Farbbäder:

1 Theil		Th. Krapp			
Schwefelsaures Kali	auf	60	giebt	+ 25	Proc.
Schwefelsaures Natron	„	60	„	— 21	„
Chlornatrium	„	60	„	— 9	„
Salpetersaures Natron	„	60	„	— 10	„
Weinsaures Kali	„	60	„	— 31	„
Oxalsaures Kali	„	60	„	— 29	„
Essigsaures Kali	„	60	„	— 7	„
Essigsaures Natron	„	60	„	— 10	„
Chromsaures Kali	„	60	„	+ 26	„
Zweifach-chromsaures Kali	„	60	„	+ 28	„
Arsenigsaures Kali	„	60	„	+ 0,5	„
Chlorcalcium	„	60	„	— 28	„
Schwefelsaurer Kalk	„	60	„	+ 7	„
Phosphorsaurer Kalk	„	60	„	+ 16	„
Frisch gefällter phosphorsaurer Kalk	„	30	„	+ 42	„
Essigsaures Bleioxyd	„	60	„	— 34	„
Alaun	„	60	„	— 40	„

Es ist eigenthümlich, daß zwei Verbindungen, welche einander so ähnlich sind, wie das schwefelsaure Kali und Natron, eine so verschiedene Wirkung haben, daß zu Gunsten des ersteren sich ein Mehrertrag von 46 Procent herausstellt. Der schädliche Einfluß des schwefelsauren Natrons wird von Manchen der großen Affinität, welche dieses Salz für das Wasser hat, zugeschrieben und dabei angenommen, es entzöge dem Bade so viel Wasser, daß der Farbstoff sich nicht lösen könne. Dieses ist aber wohl unbegründet, denn die Quantität des Salzes im Vergleich zu der großen Wassermenge ist so gering, daß ein derartiger Einfluß nicht stattfinden kann. Eben so unklar ist die günstige Wirkung des schwefelsauren Kalis; wir können weder für das Eine, noch für das Andere eine Erklärung geben. Es steht als Erfahrung fest, daß es besser sei, Aetzkali als Aetznatron zum Entfernen der Kalksalze in den Wassern anzuwenden; dieses hat seinen Grund in dem Verhalten der dabei entstehenden Kalisalze.

Von allen Verbindungen hat der frisch gefällte phosphorsaure Kalk die günstigsten Eigenschaften; er

verdankt dies wahrscheinlich seinem Gehalt an Phosphorsäure.

Einfluß von vegetabilischen und animalischen Substanzen auf die Farbbäder:

1 Theil		Th. Krapp			
Weizenkleie	auf	10	giebt	— 17	Proc.
Weizenkleie mit kochendem Wasser gemischt	„	10	„	— 8	„
Weizenmehl	„	30	„	— 8	„
Hafermehl	„	30	„	— 0,25	„
Stärke	„	30	„	— 27	„
Salep	„	30	„	— 13	„
Arabisches Gummi	„	30	„	— 10	„
Traganth-Gummi	„	30	„	— 18	„
Zucker	„	30	„	+ 28	„
Salicin	„	60	„	— 14	„
Leinsamenmehl	„	30	„	— 9	„
Stärkegummi	„	30	„	+ 13	„
Gerstenmehl mit der Kleie	„	30	„	— 13	„
Erbsenmehl mit der Kleie	„	30	„	— 17	„
Sumach	„	30	„	— 5	„
Galläpfelpulver	„	30	„	+ 24	„
Galläpfelpulver	„	15	„	+ 34	„
Ratanhia	„	30	„	— 16	„
Catechu	„	30	„	+ 11	„
Eichenrinde	„	30	„	+ 25	„
Weidenrinde	„	30	„	+ 13	„
Rinde des Granatapfelbaums	„	30	„	+ 53	„
Fichtenrinde	„	30	„	+ 13	„
Eichensägespäne	„	30	„	— 14	„
Erlensägespäne	„	30	„	— 21	„
Quercitron	„	30	„	+ 27	„
Quassia	„	30	„	+ 42	„
Klee	„	30	„	+ 32	„
Aloe	„	30	„	0	„
Ochsenblut	„	30	„	+ 39	„
Eiweiß	„	30	„	+ 4	„
Milch	„	30	„	+ 15	„
Ochsengalle	„	30	„	— 0,5	„
Kuhkoth	„	30	„	— 0,5	„
Tischlerleim	„	30	„	+ 4	„
Leim in warmem Wasser gelöst	„	30	„	0	„
Seife	„	60	„	+ 14	„

Die Seife hat eine sehr vortheilhafte Wirkung auf die Bäder, wie aus folgendem Experiment hervorgeht. Wenn man ein Krappbad durch Ausfärben gebeizter Stoffe völlig erschöpft hat, so kann man stets, wenn man eine Quantität Seife hinzufügt, eine neue Menge Stoffe, zwar in schwachen Tönen, darin ausfärben, namentlich, wenn sie für violette Farben gebeizt sind; die Zeuge nehmen dabei die Farbe sehr gut an, ohne daß die weißen Stellen beschädigt werden. Viele Färber benutzen dieses Verhalten der Seife; sie sollen dadurch ein Drittel bis ein Viertel mehr Ausbeute aus ein und derselben Menge Krapp erhalten, als wenn dieses versäumt wird. Schlumberger stellte ebenfalls Versuche an, um dieses näher zu erforschen, aber er erhielt eigenthümlicher Weise ganz entgegengesetzte Resultate; nach ihm wirkt Seife stets schädlich und verringert die Ausbeute an Farbstoff. Um diese Ansicht zu erklären, muß man wohl annehmen, er habe mit einer besonderen Art von Seife und in besonderen Verhältnissen gearbeitet, da das Gegentheil seiner Behauptungen vielfach bewiesen ist. Es ist höchst wahrscheinlich, daß die Seife die unlösliche Verbindung des Farbstoffs mit dem Kalk zerstört, unter Bildung einer Kalkseife, während der Farbstoff sich mit dem Alkali verbindet und von diesem auf die Beize übertragen wird.

Manche der Zahlen der letzten Tabelle sind nur Bestätigungen von bekannten Thatsachen. Der Vortheil des Blutes, welches man längst in der Türkischrothfärberei angewendet hat, wird außer allen Zweifel gestellt, indem der Farbeffect um 39 Proc. erhöhet wird. Die adstringirenden Substanzen, welche namentlich früher allgemein gebraucht wurden, zeigen ihre günstige Wirkung dort mit hohen Zahlen ausgedrückt. Die Quercitronrinde verdankt ihren Einfluß sowohl dem Gerbstoff als ihrem Farbstoff; man sieht dieses deutlich, wenn man rothe Farben in einem solchen Bade darstellen will; sie erhalten stets durch die Fixirung des gelben Farbstoffs einen geringen Anflug von Orange; bringt man aber mit Eisen gebeizte Zeuge in ein solches Bad, so erhält man statt des Violett oder Lilla schwarze Farben durch die Vereinigung des Gerbstoffs mit dem Eisen.

Aus obiger Tafel geht ebenfalls der negative Effect des Kuhkothes, welchen manche Färber noch zu ihren Bädern fügen, hervor; man sieht endlich daraus, daß es nicht gleichgültig ist, ob man den Leim im kalten oder im warmen Zustande hinzusetzt.

Einfluß der Schwefelmetalle auf die Bäder:

1 Theil		Theile Krapp			
Dreifach-Schwefelarsen	auf	30	giebt	+ 36	Proc. (?!)
Zweifach-Schwefelarsen	„	30	„	+ 3	„
Schwefelkalium	„	60	„	— 20	„
Schwefelcalcium	„	30	„	— 0,25	„

Die Angaben der vorhergehenden Tabellen müssen wir als durch das Experiment gegebene Facta betrachten; wir sehen die Thatsachen in Zahlen ausgedrückt, ohne uns aber bei dem Stande der Wissenschaft eine irgendwie bestimmte Erklärung über das Warum machen zu können; die Ursachen der Wirkungen zu erklären, ist nur in einzelnen Fällen und auch da nur noch unbestimmt möglich.

Den eigenthümlichsten Einfluß hat wohl die Kreide — der kohlensaure Kalk —, welche dem Elsasser Krapp Eigenschaften ertheilt, die er sonst nicht hat. Der specifische Charakter dieser Krappsorte ist ein solcher, daß manche Färber nicht annehmen wollen, daß er einen und denselben Farbstoff wie der von Avignon enthalte, namentlich da die damit erlangten Farben kaum die Operation des Schönens vertragen und da er sich für manche Nüancen gar nicht eignet.

Als D. Köchlin, Schlumberger und Persoz versuchten, den Einfluß des Kalks in der Färberei zu erklären, drängten sich ihnen zwei Fragen auf: hat diese Substanz keinen anderen Zweck als die Neutralisation einer Säure oder wird sie ein Bestandtheil der Farbe, welche sich in den Poren des Zeuges bildet?

Die erste Frage wurde früher fast allgemein als der wirkliche Grund betrachtet; wenn die Kreide aber nur zum Sättigen einer Säure diente, würde dann nicht jede andere alkalische Substanz dieselbe Wirkung haben? Es ist aber nachgewiesen, daß andere Stoffe, welche eine größere Affinität für Säuren als die Kreide haben, nicht allein keinen Vortheil, sondern sogar einen entschiedenen Nachtheil bringen, indem sie den Farbstoff nicht auf der Faser befestigen und so Verluste herbeiführen. Einzelne Salze, wie der phosphorsaure Kalk,

das kohlensaure Natron und Kali, können die Kreide bis zu einem gewissen Grade vertreten; man muß sich aber dabei fragen, ob der phosphorsaure Kalk nicht einen Antheil seiner Base an das Bad und somit an den Farbstoff abgiebt, und ob die Alkalien durch die Zersetzungen, welche sie veranlassen, nicht ebenfalls in die Farben eingehen und den Kalk vertreten.

Um zu entscheiden, ob der Kalk in irgend einer Form mit in die Bestandtheile der Farbe eingehe, tränkten die oben genannten Forscher mehrere Zeuge, welche vorher mit Säuren gewaschen und gereinigt waren, mit Eisen- und Thonerdebeizen und färbten sie dann in Bädern von Elsaßer Krapp und destillirtem Wasser mit und ohne Zusatz von Kreide aus. Sie verbrannten darauf die Zeuge und untersuchten die Asche derselben, wobei sie fanden, daß 10 Quadratzoll Zeug, welche durch ein Kreide-Krappbad genommen waren, 2,5 Gran Kalk enthielten, während dieselbe Quantität Zeug ohne Kreide nur 0,8 Gran Kalk hatte. Die letzte Menge Kalk entspricht dem gewöhnlichen Gehalt der Faser, die Differenz, also 1,7 Gran, mußte beim Färben aufgenommen sein.

Der Ueberschuß des Kalks konnte möglicher Weise nur mechanisch haften und nicht mit in die Bestandtheile der Farbe eingegangen sein; sie behandelten, um dieses nachzuweisen, die gefärbten Zeuge abwechselnd mit Seife (!), schwachen Säuren und Alkalien. Die so gereinigten Stoffe wurden wieder eingeäschert; bei der Untersuchung stellte sich dann heraus, daß der Kalk durch die Behandlung nicht entfernt war, sondern daß er sogar mit der Thonerde in atomistischen Verhältnissen verbunden war, indem auf je 2 Aeq. Thonerde stets 3 Aeq. Kalk kamen (!).

Darauf behandelten sie Zeuge von den verschiedensten Schattirungen, von Hellrosa, Roth und Türkischroth mit Essigsäure, um jeden ungebundenen Kalk zu entfernen, und fanden auch da, daß der Kalk stets in bestimmten Proportionen zu der Thonerde vorhanden sei; man kann daher wohl mit Bestimmtheit annehmen, daß die Operationen des Schönens den Erfolg haben, bestimmte Verbindungen der Atome zu bedingen, indem sie alle nicht gebundenen Theile entfernen, und daß die Farbe aus einem Lack bestehe, der Farbstoff, Thonerde, Kalk und Fettsäuren in bestimmter Verbindung enthalte.

Man könnte hiergegen vielleicht einwenden, daß das reine Alizarin mit den Beizen auch echte Farben ohne die Dazwischenkunft des Kalks bilden könne; man müsse daher entweder zugeben, das Alizarin sei nicht der wirksame Bestandtheil des Krapps oder die Kreide spiele nicht die Rolle, welche ihr durch die Versuche angewiesen wird. Dieser Einwurf läßt sich aber leicht widerlegen, wenn man bedenkt, daß die Stoffe stets ehe sie gefärbt werden, also auch in dem Falle, wo man reines Alizarin anwendet, durch das Kothbad genommen werden. Sie treffen phosphorsauren und kohlensauren Kalk und werden gewiß schon dort so viel von dieser Base aufnehmen, als zur Bildung des Lacks erforderlich ist.

In Betreff der meisten übrigen Substanzen, welche das Farbvermögen des Krapps erhöhen, verringern oder verdecken, sind unsere Kenntnisse fast nur noch auf Vermuthungen und Hypothesen basirt. Wenn das Kupferoxyd und seine Salze die färbenden Eigenschaften des Krapps zerstören, so kommt dieses wohl daher, daß das Kupferoxyd größere Verwandtschaften zu dem Farbstoff als die meisten übrigen Beizen hat und ihn daher diesen entzieht. Weshalb aber einzelne Salze die Eigenschaften des Krapps erhöhen, während andere sie verringern, kann noch nicht erklärt werden. Wenn alle Salze sich auf dieselbe Weise verhielten und alle dem Färben ein Hinderniß wären, so könnte man annehmen, die Farbstoffe seien in salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich, während sie von reinem Wasser leicht aufgenommen werden. Da dieses aber nicht der Fall ist, so müssen wir warten, bis die Wissenschaft das Dunkel dieser eigenthümlichen Phänomene erhellt hat.

Das Ausfärben geschieht manchmal in einer, manchmal in zwei Operationen. Da es aber im Interesse des Färbers liegt, die Arbeit in einem Male zu beenden, so wird er sie nur dann theilen, wenn das Bedürfniß dazu wirklich vorliegt. Wir haben schon angeführt, daß die Quantität des zu gebrauchenden Wassers sehr zu beachten sei, daß stets ein gewisses Verhältniß zwischen Wasser und Krapp obwalten müsse. Da die Größe der Farbbäder gegeben ist und man somit nur über ein gewisses Maß von Flüssigkeit verfügen kann, da aber manche Zeuge bei weitem mehr Farbstoff erfordern als andere, so ist man gezwungen, solche Operationen zu theilen, indem man die Zeuge zuerst mit der einen Hälfte des Krapps und unmittelbar darauf in einem zweiten Bade mit der anderen Hälfte zusammenbringt. Würde man die ganze Masse des Krapps in ein Bad bringen, so würde man theils einen Verlust an Farbstoff haben, weil die Menge des Wassers nicht hinreichend sein würde, ihn zu extrahiren; außerdem würden die Farben aber auch leiden, da die Verbindung des Farbstoffs mit der Beize dann zu rasch erfolgen würde und nicht in das Innere des Stoffs eindringen könnte. Die Schattirungen würden ungleichmäßig ausfallen und die Farben beim Waschen größtentheils wieder entfernt werden.

Außer diesen Umständen können noch andere Verhältnisse den Färber veranlassen, ein zweifaches Farbbad zu geben. Es ist schon angeführt worden, daß die Farben ihre Lebhaftigkeit und ihren Glanz verlieren, sobald die Beizen mit Farbstoff übersättigt sind; um dieses zu vermeiden, nimmt man solche Stoffe, welche mit concentrirter Beize gedruckt sind, zuerst durch ein ziemlich schwaches Bad, um sie anzufärben, das Pigment vertheilt sich dadurch ganz gleichmäßig durch die ganze Faser, beim zweiten Bade, dem Ausfärben, nimmt dann der Rest der Beize so viel Farbstoff auf, als sie zu ihrer Sättigung bedarf, und befestigt ihn inniger, als wenn er ihr gleich anfangs in so großer Menge geboten worden wäre.

Für die richtige Ausführung des Färbens ist es unbedingt nöthig, dafür zu sorgen, daß die Beizen im Farbbade vollkommen mit Farbstoff gesättigt sind; man muß ihnen daher mehr bieten, als sie aufnehmen können, namentlich bei solchen Farben, die beim Schönen mehreren Operationen unterworfen werden müssen, und

bei solchen, die nach dem Ausfärben für eine andere Farbe bedruckt werden. Denn wenn man auf die weißen Stellen des Gewebes nach dem Krappbade Thonerde- und Eisenbeizen aufdrucken will, die in einem anderen Bade, z. B. in Quercitron ausgefärbt werden sollen, so würden die rothen und violetten Partien des Musters noch gelben Farbstoff aufnehmen, da sie noch freie Beize enthalten; die rothen Farben würden dadurch in Orange, die violetten in Grüngrau verwandelt werden. Beim Färben hat man verschiedene Anhaltspunkte, um sich davon zu überzeugen, ob die Beizen das Maximum des Farbstoffs aufgenommen haben. Dieses ist sicher der Fall, wenn das Bad während des Färbens klar und entfärbt erscheint, man sieht dann, daß der Farbstoff erschöpft ist. Außerdem erkennt man es daran, daß die verschiedenen Nüancen nicht scharf entwickelt sind, sie haben so lange mehr oder weniger ein und dieselbe Farbe, bis sie nach einander eine größtmögliche Menge Farbstoff absorbirt haben. Diese beiden Merkmale müssen die Färber leiten; zu spät erkennt man auch den Mangel des Farbstoffs daran, wenn die Stoffe auf dem Rasen rasch ihre Farbe verlieren.

Wenn man dem Bade außer dem Krapp noch andere Farbstoffe zusetzt, so erhält man gemischte Farben. Gelbe Farbstoffe erzeugen, mit Krapp zusammengebracht, mit Thonerdebeizen je nach dem Verhältniß der beiden Körper orangegelbe oder orangerothe Farben; Eisenbeizen geben dann olivenfarbige Töne; Mischungen von Thonerde und Eisenbeizen die verschiedensten Abstufungen, welche zwischen Zimmtbraun und Bronzefarbe liegen.

Da die Affinität der Beizen für diese verschiedenen Farbstoffe nicht gleich ist, so muß man die Ingredienzien des Bades so einrichten, daß man gerade den richtigen Ton erhält, oder man muß das Färben in zwei Operationen vornehmen, indem man die gebeizten Zeuge zuerst in das eine und dann in das andere Bad bringt. Will man in diesem Falle die gelben Nüancen vorwalten lassen, so bringt man die Zeuge zuerst in das Krappbad und dann in das andere, welches Quercitron enthalten mag; soll das Umgekehrte eintreten, so bringt man sie zuerst in das gelbe Bad und von dort ins Krappbad und läßt sie jedesmal so lange darin, bis sich eine hinreichende Farbe entwickelt hat.

Aus Allem, was wir bis jetzt gesagt haben, gehen folgende Regeln hervor, die der Drucker streng beachten sollte:

a) Man sorge dafür, daß die zu bedruckenden Zeuge richtig gebleicht und namentlich völlig frei von Fettflecken seien; denn sonst würden die Unreinigkeiten der Stoffe im Kothbade die frei gewordenen Beizen anziehen und dann beim Färben Pigmente auf sich niederschlagen, wodurch entweder die bedruckten Stellen beschädigt oder der weiße Grund verunreinigt werden würde.

b) Die Fixirung im Kothbade muß so vollkommen als möglich sein, namentlich für Krappfarben — bei Quercitron und einigen anderen Farben ist dieses nicht so nothwendig — und die Reinigungen müssen mit größter Sorgfalt ausgeführt werden. Man überzeugt sich davon, daß dieses geschehen sei, indem man die Zeuge, mit Wasser befeuchtet, zwischen den Nägeln reibt; geben sie dabei nichts mehr ab, dann kann man mit ziemlicher Gewißheit annehmen, daß das Waschen beendigt werden kann; oder man spült einige Stücke nochmals in Wasser, bleibt dieses völlig klar, so ist nichts mehr von den Zeugen zu entfernen.

c) Man steigere die Temperatur des Farbbades ganz allmälig und lasse es nie auch nur um wenige Grade erkalten.

d) Die Quantität des Wassers im Farbbade muß sich nach der Qualität des Krapps und den Eigenschaften der Beize richten.

e) Die richtige Temperatur des Bades muß genau beobachtet und nach den Farbentönen, welche man zu erhalten wünscht, regulirt werden. Manche Farben verlangen hohe Hitzgrade, während andere nur niedrige Temperaturen vertragen. Man darf dabei nicht vergessen, daß die Töne um so viel weniger glänzend und daß die weißen Stellen um so mehr beschmutzt werden, je heißer das Bad ist, und daß man durch ein länger fortgesetztes Färben bei 40 bis 50° denselben Effect erlangen kann, als wenn man ein kochendes kurzes Bad giebt. Unter 20° tritt keine Färbung ein, zwischen 40 und 60° liegt für die meisten Stoffe der richtigste Wärmegrad zum Eröffnen des Bades.

f) Man verwende stets ein möglichst reines Wasser; man hat dadurch nicht allein eine Ersparniß an Farbstoff, sondern genießt auch den großen Vortheil, daß die weißen Stellen der Gewebe sich dann möglichst rein erhalten; hat man nur kalkhaltige Wasser zur Verfügung, so muß man den Kalk entfernen, einestheils um den Verlust an Farbstoff zu vermeiden, anderentheils auch um die hellen Partien der Gewebe zu schützen; denn was würde alle Sorgfalt nützen, welche man auf eine schöne Entwicklung der Farbe in den Bädern und bei allen Operationen verwandt hat, wenn man später zur Reinigung des Grundes solche Maßregeln ergreifen müßte, die den Glanz der Farben verringern?

g) Nur solche Farben, welche mit Avignon-Krapp, oder mit Krapp aus dem Elsaß unter Zusatz von Kreide ausgeführt sind, können die Operationen des Schönens vertragen; solche, welche mit der zweiten Sorte und reinem Wasser entwickelt sind, vertragen die weitere Behandlung nicht.

h) Die Menge des Krapps muß der Quantität und Qualität der Beizen, welche sich auf den Zeugen befinden, angepaßt werden; denn jeder Ueberschuß des Krapps bringt Verlust und jeder Mangel liefert schlechte Farben.

5) Das Schönen und Reinlegen. Nachdem die Stoffe aus dem Krappbad kommen, haben die Farben noch nicht den schönen Glanz, der ihnen zukommt, sie müssen erst noch anderen Operationen unterworfen werden, um von fremden Substanzen befreit und selbst fixirt zu werden; denn wollte man sie unmittelbar aus dem Bade in Gebrauch nehmen, so würden sich die Farben viel zu rasch abnutzen. Diese Umwandlung, welche die Farben befestigt und ihnen Glanz ertheilt, geschieht durch die Einwirkung der Seife.

Die violetten Beizen verhalten sich in mancher Hinsicht anders als die rothen: wenn man sie ins Farbbad

bringt, so nehmen sie sofort einen lebhaften Glanz an; sollten sie matt ausfallen, so kommt dieses nur daher, daß im Bade etwas verfehlt ist, der Farbstoff lagert sich dann auch nicht bloß auf den gebeizten Stellen, sondern auch auf den weißen Partien des Musters ab; wenn es möglich wäre, die Weiße des Grundes völlig unversehrt zu erhalten, dann würde bei violetten Mustern nach dem Bade nur ein einfaches Spülen erforderlich sein, ehe man sie als fertig bezeichnete.

Die rothen Beizen kommen nie so rein aus dem Bade, sie haben stets ein mehr oder weniger ziegelrothes oder oranges Ansehen; man kann dieses nicht vermeiden, wie große Mühe man sich auch gebe und mit wie viel Aufmerksamkeit man arbeite. Die folgenden Operationen bezwecken die Entfernung dieser Beimischung.

Noch nicht vor langer Zeit herrschte in Betreff der Manipulationen, welche auf das Färben folgen, völlige Unwissenheit. Man glaubte, sie bezweckten nur eine Reinigung des weißen Grundes, welcher während des Färbens befleckt und unansehnlich geworden war. Man ahnte nicht, daß die Farben ihre Beständigkeit gerade diesen Operationen verdankten und daß die Substanz, welche gewöhnlich gebraucht wird, um die Echtheit einer Farbe zu erproben — die Seife —, gerade dazu diene, ihnen Schönheit und Stabilität zu geben.

Am Ende des vorigen Jahrhunderts brachte man die Stoffe, nachdem sie aus dem Farbkessel kamen, mehrere Wochen auf den Bleichplan und setzte sie dort dem Einfluß der Sonnenstrahlen, der Luft und der Feuchtigkeit aus. Wenn sie zu bleichen anfingen, wenn die Farben schwach wurden, brachte man sie wieder in den Kessel und kochte sie mit Kleie oder Koth. Hierdurch wurden die Unreinigkeiten des Grundes aufgelockert und die Zeit des zweiten Bleichens auf dem Rasen verkürzt.

Sowohl Delormois, welcher mehrere Färbereien in Holland und in der Schweiz besuchte und der im Jahre 1786 ein sehr gutes Werk über den Kattundruck schrieb, als auch Scheffer 1787 und Berthollet 1804 machen keine anderen Angaben. Man kannte damals die Wirkung der Seife so wenig, daß Schäffer in der zweiten Auflage seines Werks 1803 sagen konnte: Seifenwasser beschädigt selbst die echteste Krappfarbe, sogar die des Türkischroth, es folgt daher, daß man beim Waschen solcher Zeuge die Seife so wenig als möglich gebrauchen müsse (!).

Aus den nachgelassenen Notizen von D. Köchlin, welche aus dem Jahre 1804 stammen, geht hervor, daß man damals wenigstens anfing die Seife zu gebrauchen. In seiner Färberei arbeitete er folgendermaßen:

Die Stoffe wurden, nachdem sie aus dem Krappbade kamen und ehe sie auf die Wiese gebracht wurden, einer zweimaligen Reinigung in einem Bade von Seife und Kleie unterworfen. Dieses Bad bestand, auf 10 Stücke Zeug von ungefähr 180 Ellen Länge, neben der hinreichenden Menge Wasser aus:

4½ Pfd. Seife und ¼ Scheffel Kleie f. d. erste Reinigung.
2 „ „ „ ¼ „ „ „ „ zweite „

Die Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt, dann brachte man die Zeuge hinein und haspelte sie 30 bis 40 Minuten lang darin herum. Darauf wurden sie gut gespült und je nach der Jahreszeit und dem Wetter 5 bis 8 Tage auf den Rasen ausgelegt. Dieses war selten ausreichend, gewöhnlich brachte man sie noch zum dritten oder selbst zum vierten Male in ein Bad, dessen Concentration aber jedes Mal abnahm, und legte sie zwischen jedem Bade wieder eine Woche lang ins Freie.

Ein so weitläufiges Verfahren wurde selbst von den tüchtigsten Färbern für nothwendig gehalten; es hat jetzt einer Methode Platz gemacht, die nicht mehr Stunden erfordert, als man früher Wochen gebrauchte, um sein Ziel zu erreichen, und dennoch liefert man jetzt bei Weitem haltbarere und schönere Producte als früher.

Die Operation des Schönens wird in einem ähnlichen Bade vorgenommen, welches zum Färben gebraucht wird; in jeder Färberei hat man mehrere derselben, von denen einige zum Färben, andere zum Schönen dienen. Man bringt so viel Wasser hinein, als erforderlich ist, um die Stoffe zu bedecken, und fügt die nöthige Menge Seife hinzu. Die Quantität derselben richtet sich ganz nach dem Zustande des Zeuges und der Art der Beizen; aus dem, was wir oben gesagt haben, geht hervor, daß man für Thonerde stets mehr Seife nehmen müsse, als für Eisenbeizen.

Man behandelt die Stoffe in diesem Bade gerade wie beim Färben; man haspelt sie durch die Walzen darin herum, nur bei sehr feinen Geweben dreht man die Haspel entweder langsam mittelst einer Kurbel mit der Hand, oder man schwenkt die Zeuge, wenn sie das Haspeln nicht vertragen sollten, einfach darin herum. Man beginnt die Operation gewöhnlich zwischen 15 und 20° und erwärmt die Flüssigkeit allmälig bis zu dem Punkte, bei welchem die Farbe am lebhaftesten entwickelt wird. Dieses ist sehr wichtig, und nur dadurch, daß man die Operation genau im richtigen Momente unterbricht, kann man die gewünschte Farbe erzielen. Ein Beispiel wird dieses klar machen.

Wenn man einen Stoff, der für lebhafte Rosafarbe gebeizt und bei einer niedrigen Temperatur durch das Krappbad genommen ist, eine Stunde bei 40° im Seifenbad herumhaspelt, so wird man später, nach dem darauf folgenden Säurebad und dem zweiten Seifenbad die richtige Nüance erzielen; sollte man aber durch Unkenntniß oder Unvorsichtigkeit das Seifenbad bis auf 80, 90 oder gar auf 100° erhitzen, so wird man die ganze vorhergehende Arbeit zerstören, vorausgesetzt, daß man die Zeuge nicht, nach Haußmann's Verfahren, nach dem Färben unter hohem Drucke mit Wasser erhitzt hat. Durch diese Erwärmung im geschlossenen Kessel werden die Farben schon so fixirt, daß die Seife sie beim Siedpunkte kaum noch angreift; ist dieses aber nicht geschehen und man bringt die Stoffe ins Seifenbad bei 80 bis 100°, so erfolgt die Verbindung des Farbstoffs mit der Seife so energisch, daß ein großer Theil dadurch der Faser entzogen wird. Violette Töne können dagegen ohne Gefahr im Seifenbade hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

Die Dauer des Seifenbades sollte nach praktischen Erfahrungen nie eine Stunde überschreiten.

Während der Circulation der Stoffe im Seifenbade wird die Natur der Farben, mit denen sie bedeckt sind,

verändert. Die Farbe, welche auf den weißen Stellen, die keine Beize erhalten haben, haftet, ist durch den Kalk darauf fixirt, die Seife zersetzt diese Verbindung, bildet fettsauren Kalk und setzt den Farbstoff in Freiheit, der Farbstoff wird daher von dem Bade aufgenommen und der Grund der Stoffe gereinigt. Diese Operation kann aber nicht gelingen, wenn das Kothbad nicht richtig geleitet war; haben sich dort Theile der Oxyde auf das Zeug abgelagert, was bei nicht hinreichender Aufmerksamkeit leicht geschieht, so ist es nicht möglich, die Farben, welche sich im Krappbade darauf niedergeschlagen haben, zu entfernen. Außer dieser Farbe werden aber auch alle Antheile des Pigments, welche nicht völlig befestigt waren, vom Seifenbade aufgenommen, dieses erhält daher nach und nach eine dunkelrothe Farbe und enthält manchmal so viel Farbstoff in Lösung, daß man es für manche Nüancen statt des Krappbades gebrauchen kann.

Außer der Aufnahme des Farbstoffs erleidet das Seifenbad während der Behandlung der Zeuge eine zweite Veränderung, welche uns Aufschluß über die Wirkung der Seife giebt. Das Bad schäumt anfangs stark, dieses läßt aber allmälig nach, man bemerkt die Seife nicht mehr und die Flüssigkeit verliert das runde Ansehen, welches den Seifenlösungen so eigenthümlich ist. In diesem Stadium haben sich die unreinen Theile am Boden abgelagert, die Flüssigkeit ist ganz klar und giebt dann den reinen Farbstoff, welchen sie im Anfang aufgenommen hatte, wieder an die gebeizten Stellen des Zeuges ab. Die frischen Seifenbäder entziehen dem Stoffe neben den Unreinigkeiten auch gewisse Mengen von Farbstoff; wenn man dann solche Zeuge, die im Krappbade nicht völlig gesättigt waren, in ein solches schon gebrauchtes Bad bringt, so kann man ihnen häufig auf diese Weise die fehlende Menge Farbstoff geben — namentlich bei Lillafarben. Nach dem Erkalten findet man in dem Bodensatz der Seifenbäder einen Niederschlag, der aus Kalk, Fettsäuren und Farbstoff besteht; die Flüssigkeit enthält dann keine Fettsäuren mehr. Man kann sich davon überzeugen, indem man einen Theil der Flüssigkeit mit Salzsäure vermischt, enthält sie noch Seife, so müßte eine Abscheidung von Fettsäuren stattfinden, dieses geschieht aber nach der Erschöpfung der Bäder nicht mehr.

Der Beweis, daß die Wirkung der Seife noch einen anderen Einfluß, als die Reinigung des Grundes und die Entfernung des Ueberschusses an Farbstoff habe, liegt darin, daß die Farben nach dem Seifenbade bei Weitem weniger von dem Lichte, der Luft, den Säuren und selbst von dem Chlor leiden.

Manche Färber bringen die Stoffe unmittelbar nach dem Waschen und Reinigen in ein zweites Seifenbad; die alte Methode, nach der drei, vier oder selbst fünf solcher Bäder gegeben wurden, ist jetzt gänzlich verlassen, da man gefunden hat, daß die Seife nach dem zweiten Bade keinen günstigen, sondern eher einen schädlichen Einfluß auf die Stoffe ausübt. Es ist aber weit besser und es geschieht jetzt fast allgemein, daß man die Farbstoffe nach dem ersten Bade erst dem Einfluß der Luft, der Säuren oder des Chlors aussetzt. Die Wahl dieser Operation muß sich nach der Beschaffenheit der Farbe und des Druckes richten. Sehr zarte Muster, mit delicaten Farben gedruckt, widerstehen der Behandlung mit Säuren und sauren Salzen weit besser als der Luft. Solche Stoffe, welche mehrere Abstufungen von Roth enthalten, werden aber besser der Luft ausgesetzt, da die Säuren stets eine geringe Menge der Base der Farbe fortnehmen, wodurch leicht ein Verschwimmen der verschiedenen Töne in einander entsteht, ein Uebelstand, den man möglichst zu vermeiden sucht, da es bei einem gut gezeichneten und gut gedruckten Muster darauf ankommt, daß die einzelnen Farben scharf abgegrenzt neben einander liegen.

Beim Auslegen an die Luft erhalten die Stoffe eine schöne weiße Farbe, sie nehmen dabei aber leicht einen ranzigen Geruch an, ähnlich wie die geölten Zeuge in der Türkischrothfärberei; der Glanz der Farben gewinnt anfangs, nach und nach wird er aber schwächer, die rothen Farben gehen ins Orange, die violetten ins Graue über. Der Färber muß diese Punkte scharf beobachten und die Stoffe sofort hereinnehmen, sobald er derartige Erscheinungen bemerkt.

In den meisten Fällen ersetzt man die Luftbleiche durch ein Säurebad. Man wendet dazu einen hölzernen Kasten, von der Größe der gewöhnlichen Bäder, an, der mit einer Haspel zum Bewegen des Zeuges versehen ist. Die Flüssigkeit besteht aus verdünnter Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure, in einzelnen Fällen nimmt man eine saure Zinnsalzlösung; die letztere namentlich für rothe Thonerdefarben, nie bei Eisenbeizen. Die Quantität und das Verhältniß dieser Säuren hängt von der Beschaffenheit der Beizen und Farbstoffe und der ganzen Ausführung des Druckens und Färbens ab. Früher wandte man häufig für diese Bäder eine Mischung der Zinnlösung mit Seife an, diese zersetzen sich aber schon gegenseitig, so daß in der Flüssigkeit keine anderen wirksamen Bestandtheile zurückbleiben, als die freien Säuren, man hat daher diese Mischung verworfen und sie durch reine Säurebäder ersetzt. Manche Farben gewinnen bedeutend im Zinnsalzbade, indem eine Zersetzung des Lacks unter Aufnahme von Zinnoxyd vor sich zu gehen scheint, der Lack bekommt dann eine feurige, brillante Farbe und nimmt an Solidität bedeutend zu. Wir haben eine ganz ähnliche Wirkung schon beim Türkischrothfärben gesehen, dort wird die Zersetzung aber vollkommen gemacht und erleichtert, weil sie im geschlossenen Kessel unter ziemlich bedeutendem Drucke vorgenommen wird. Ein anderer Vortheil des Zinnsalzes ist der, daß es nicht so zerstörend auf die organischen Theile wie die Säuren wirkt; solche Farben, welche selbst in schwachen Säurebädern bedeutend leiden würden, widerstehen nach der Einwirkung des Zinnsalzes vollkommen und nehmen dadurch an Schönheit zu. Manche Farben eignen sich dagegen wieder besser für ein Säurebad, welches unter Umständen ziemlich stark werden kann. Dieses sind namentlich solche dunkle Farben, welche schon den Seifen- und Kleienbädern ausgesetzt gewesen sind und dadurch eine große Beständigkeit erlangt haben.

Die Stoffe werden so lange im Säurebade herumgenommen, bis ihre Farben eine merkliche Veränderung zeigen, die rothen Stellen ins Orangeroth und die Rosa-

farben ins Orangegelb überzugehen anfangen. Diese Modification tritt um so leichter ein, bei je niedrigerer Temperatur das erste Seifenbad gegeben ist, oder um so schwieriger, je mehr die Stoffe mit Seife gesättigt und je länger sie der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen sind. Wenn man daher zwei Stoffe, die beim Drucken und Färben ganz gleich behandelt sind, dem Säurebade aussetzt, so erhält man doch nur dann ganz gleiche Farben, wenn sie auch beide völlig gleichmäßig im Seifenbade herumgenommen wurden und eine gleich lange Zeit unter denselben Verhältnissen auf dem Rasenplatze gelegen haben.

Das Säurebad nimmt stets mehr oder weniger Farben auf, so daß es nach einiger Zeit deutlich orange gefärbt erscheint. Die Quantität dieser Farbe ist um so größer, je concentrirter die Säure und je mehr Farbe auf den Geweben vorhanden ist.

Die gelblichen Töne, welche sich im Säurebade gezeigt haben, werden im darauf folgenden zweiten Seifenbad wieder beseitigt, hier treten in den meisten Fällen die Farben mit ihrer ganzen Schönheit und ihrem ganzen Glanze auf. Sie sind dann gereinigt, befestigt und geschönt, während der Grund wieder seine schöne vorige Weiße erlangt hat.

In manchen Fällen ist es jedoch erforderlich, nach dem zweiten Seifenbade noch ein Säurebad oder eine Luftbleiche und dann ein drittes Seifenbad folgen zu lassen, man muß die Operationen sogar noch zum dritten Male wiederholen, wenn es vorher nicht gelingt, die Farben schön zu entwickeln; das letzte Seifenbad wird unter solchen Umständen sogar manchmal im geschlossenen Kessel unter einem Druck von vier Atmosphären gegeben. Auf jedes Säurebad muß aber stets ein Seifenbad folgen und dieses beendigt mit dem Waschen die Arbeit des Färbers.

Unter diesen verschiedenen Behandlungen, und namentlich wenn das letzte Seifenbad bei hohem Druck gegeben wird, erleidet der Farbstoff des Krapps eine wesentliche Modification, ähnlich der, welche durch ein längeres Aussetzen an der Luft entsteht. Wenn die gedruckten Stoffe aus der Krappflotte kommen und ins Säurebad gelangen, so verwandeln sich die rothen Farben in Orange, die lilla in Olivengrün; dieses geschieht rascher oder langsamer, je nach der Verdünnung des Bades, es tritt aber stets nach einer gewissen Zeit ein. Wenn man die Zeuge, sobald man diese Veränderung bemerkt, aus dem Säurebade in eine Flüssigkeit, welche Kalkmilch enthält, haspelt, so tritt eine andere Verwandlung ein, alle Farben von Rosa, Roth, Lilla, Violett bis Schwarz nehmen einen bläulichen Schein an, der je nach der Farbe und der Behandlung mehr oder weniger intensiv ist. Wenn man dieses wiederholt, nachdem die Stoffe alle Operationen des Schönens durchgemacht haben und namentlich wenn das letzte Seifenbad im geschlossenen Kessel gegeben ist, — dann wird man finden, daß keine derartige Modification mehr eintritt; man kann die Stoffe abwechselnd durch Säuren und durch Kalk passiren, ohne den Einfluß derselben zu bemerken. Dieses Experiment ist so einfach, daß man, wenn man die Einwirkung der Säure verfolgt, den Fortschritt des Schönens und der Entwicklung genau beobachten kann, indem man die Stoffe von Zeit zu Zeit prüft, wie sie sich gegen Kalkmilch verhalten.

Nach diesen Thatsachen drängt sich die Frage auf, ist der Farbstoff nach allen diesen Vorgängen nicht mehr derselbe, welcher sich ursprünglich mit der Beize verband, oder erleidet die Beize eine Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften? Einer von diesen beiden Fällen muß eintreten, entweder die Beizen werden auf eine solche Weise verändert, daß sie nicht mehr durch die Säuren angegriffen werden und daß in ihnen keine Veränderung mehr stattfinden kann, — oder der Farbstoff erleidet eine moleculare oder chemische Umwandlung. Das Letztere hat mehr Wahrscheinlichkeit. Es ist durch directe Versuche bewiesen, daß der Farbstoff des Krapps sich nicht unmittelbar mit dem Eisenoxyd verbinde, wie es auf den ersten Anschein geschieht. Das Eisenoxyd giebt, wenn es mit dem Farbstoff in Berührung kommt, den Theil des Sauerstoffs, welchen es durch das Lüften und Trocknen aufgenommen hat, an den Farbstoff ab, wird dabei zu Oxydul reducirt und geht erst als solches (?) mit dem verwandelten Pigmente eine Verbindung ein.

Nach dieser Ansicht, welche auf die Reduction des Eisenoxyds gegründet ist, würden die rothen Farben unter anderen Bedingungen als die violetten gebildet werden, da keine Desoxydation der Thonerde stattfinden kann. Wenn man von der Wirkung des Eisenoxyds gar nichts wüßte, müßte man dann nicht doch zu demselben Schlusse kommen, wenn man die Aufnahme des Farbstoffs während des Krappbades beobachtet? Nehmen nicht alle Eisenfarben ohne Mitwirkung fremder Hülfsmittel gleich ihre schöne lebhafte Farbe an, während die der Thonerdefarben stets schmutzig und braun ausfällt, die so ganz verschieden von der ist, welche die Stoffe nach der Behandlung mit Säuren und Seifen erlangen? Ist es daher nicht natürlich anzunehmen, daß diese Operationen namentlich den Effect haben, dem Farbstoff Eigenschaften zu ertheilen, welche er weder ursprünglich, noch in seiner ersten Verbindung mit der Beize hatte? Manche haben zwar behauptet, die rothe Farbe existire schon fertig gebildet im Krappbade, die Verbindungen derselben mit der Beize seien aber mit fremden Farbstoffen verunreinigt und würden in den folgenden Bädern von diesen befreit, wodurch sie erst dann in ihrer wahren Schönheit hervortreten könnten. Dieses ist aber leicht zu widerlegen, denn wenn man die Stoffe mit reinem Alizarin oder mit dem Farbstoff, welchen man von dem schönsten türkischrothen oder fertig gefärbten Zeuge abgezogen hat, mit frisch gebeizten Stoffen in Berührung bringt, so erhält man dennoch nur unscheinbare Farben, die erst durch die folgenden Operationen entwickelt werden müssen.

Nachdem wir so die Vorgänge des Schönens und Reinlegens erklärt haben, müssen wir noch einige Bemerkungen über die Eigenschaften der dazu erforderlichen Stoffe geben.

Ohne den Einfluß, welchen manche Salze im Wasser auf die Farben ausüben könnten, weiter berücksichtigen zu wollen, müssen wir noch darauf aufmerksam machen, daß man bei Verwendung eines harten, kalkhaltigen Wassers stets einen Verlust an Seife hat, indem diese Salze sich mit der Seife umsetzen und einen entsprechen-

den Theil derselben unwirksam machen. Wenn man solche Wasser benutzen muß, so entfernt man die Kalksalze vorher durch einen Zusatz von Natron oder besser von Kali, wie oben gezeigt ist; die dadurch entstehenden Alkalisalze haben keinen schädlichen Einfluß auf die Bäder, man muß nur dafür sorgen, daß das Fällungsmittel nicht im Ueberschuß vorhanden ist. Im Säurebade ist der Einfluß der Kalksalze nicht fühlbar, man kann daher für diese das Wasser ohne weitere Zubereitung gebrauchen. In den mit Dampf geheizten Werken kann man leicht die Einrichtung treffen, daß man so viel destillirtes Wasser gewinnt, als man für die Bäder, welche reines Wasser erfordern, gebraucht. Dieses kann mit verhältnißmäßig geringen Kosten bei der Anlage eingerichtet werden und ist nicht genug zu empfehlen, da man dann alle die Weitläufigkeiten vermeidet.

Man sollte nie, namentlich im ersten Bade, eine Seife gebrauchen, welche einen Ueberschuß an freiem Alkali enthält. Diese wirkt auf zweifache Weise schädlich, zuerst indem sie durch das Alkali einen Theil der Thonerde auflöst und so die Farbe ihrer Grundlage beraubt, zweitens aber auch indem sie den Hauptzweck des Seifenbades, nämlich die Verbindung der Fettsäuren mit den Farben verhindert. Eine neutrale Seife erleidet bei Vermischung mit einer großen Menge Wasser eine Zersetzung, die Base und Fettsäuren trennen sich unter Bildung von neuen Salzen, wovon das eine einen Ueberschuß von Säure enthält, während das andere reicher an Basis ist, — es entstehen saure und basische Salze, von denen die ersten schwer löslich sind und daher niederfallen, während die letzteren in Lösung bleiben. Man sieht dieses am besten, wenn man eine klare Seifenlösung mit einer großen Menge destillirtem Wasser vermischt, es entsteht dabei eine Trübung unter Abscheidung der sauren Salze. Diese letzteren liefern ihre Säuren an die Farben ab, die Basen derselben — wobei vielleicht der Kalk eine wichtige Rolle spielt — verbinden sich mit den organischen Säuren, es entsteht dann wieder eine neutrale Seife, welche wieder durch den Einfluß des Wassers zersetzt wird, die Säuren treten in die Farbe ein, und so fort, bis die Sättigung und die Erschöpfung des Bades erreicht ist. Wenn man daher eine alkalische Seife, welche sich nicht auf diese Weise zersetzt, oder eine concentrirte Lösung, aus der die Abscheidung nicht stattfinden kann, anwenden wollte, so würde man gerade den Zweck des Bades verfehlen. Man muß daher solche, nicht richtig beschaffene Seifen verwerfen, oder sie, wenn man keine andere erhalten kann, durch Zusatz von Säuren neutralisiren. Hierzu eignet sich namentlich die Oleinsäure, welche in den Stearinsäurefabriken in großer Menge als Nebenproduct gewonnen wird, sehr gut; kann man sich diese nicht verschaffen, so fügt man vorsichtig so viel Schwefelsäure zu dem Bade, bis die anfänglich ausgeschiedenen Fettsäuren sich nicht wieder auflösen; man darf mit diesem Zusatze aber nicht zu weit gehen, da man sonst die ganzen Seifen zersetzen würde, man hört auf, sobald die Flüssigkeit nach dem Umrühren etwas trübe erscheint.

In den letzten Bädern braucht man keine neutralen Seifen mehr anzuwenden; manche Färber machen sie sogar durch Zusatz von Soda absichtlich alkalisch.

E. Schwartz behauptet, nicht alle Fette seien für die Bereitung der Seifen für diese Zwecke tauglich; man müsse namentlich solche verwerfen, welche mit Chlor oder Salpetersäure behandelt worden seien.

Wir können hier nicht auf die näheren Eigenschaften der Fettsäuren eingehen, sondern werden später an geeigneter Stelle darauf zurückkommen.

Die Concentration und die Auswahl der Säuren für die Bäder muß sich stets nach den Eigenschaften der Farben richten; für einzelne eignet sich die Schwefelsäure am besten, für andere die Salzsäure, für noch andere die Salpetersäure, die Phosphorsäure scheint aber alle übrigen zu übertreffen, sie kann indeß leider wegen ihres hohen Preises wohl nur in wenigen Fällen Anwendung finden.

Persoz stellt folgende Regeln für die Operationen des Schönens auf, welche jedem Färber als Anhalt dienen können.

1) Die verschiedenen Arten der Farben erfordern zuerst ein Seifenbad von bestimmter Temperatur; diese erste Operation bezweckt die Fixation der Farbe, sie gelingt um so besser, bei je höherer Temperatur sie ausgeführt wird. Dabei darf man aber eine Grenze, welche für jede Farbe und jede Nüance derselben verschieden ist, nicht überschreiten.

2) Auf jedes Seifenbad muß ein Auslegen der Stoffe auf den Rasen oder ein Säurebad folgen, damit die späteren Seifenbäder ihren richtigen Einfluß ausüben können.

3) Die Farbe erlangt um so mehr Festigkeit, je mehr Fettstoffe sie aufgenommen hat; dieses findet aber nur bis zu einem bestimmten Grade Statt, jede spätere Behandlung mit Seife ist überflüssig und verursacht nur Verlust.

4) Die Luft übt einen anderen Einfluß auf die Farben als die Säure, die Stoffe, welche der ersteren ausgesetzt sind, haben eine dauerhaftere Farbe als die letzteren.

5) Die Auswahl und Concentration der Säure muß sich nach der Art der Farben richten und in den zweiten und dritten Bädern verschieden von dem ersten sein.

6) Die Behandlung der Stoffe im Seifenbade unter erhöhetem Drucke bezweckt eine möglichst innige Verbindung der Fettkörper mit den übrigen Bestandtheilen des Farblacks und giebt in mancher Hinsicht dasselbe Resultat, als wenn man die Stoffe längere Zeit der Luft und den Lichtstrahlen ausgesetzt hätte.

Das Schönen mit Kleie. Wir haben gezeigt, daß manche Stoffe die Einwirkung der Seife vertragen, daß sie sogar einen Theil ihrer Schönheit dieser verdanken und daß die weißen Partien der Stoffe, welche in den verschiedenen Bädern an den unrichtigen Stellen Farben aufgenommen haben, durch die Seifenbäder wieder zu ihrer ursprünglichen Farbe zurückgebracht werden. Andere Farben aber, wie z. B. die, welche mit Elsasser Krapp und reinem Wasser ohne Kreide, mit gewissen Sorten Garancin, mit Wau, mit Quercitron, Brasilienholz, Cochenille und anderen Farbstoffen dargestellt sind, vertragen die Behandlung mit Seife nicht, ohne beschädigt zu werden. Man ist daher gezwungen, zum Schönen

und Reinlegen einen milderen Körper anzuwenden; dieser bietet sich in der Kleie. Wenn man solche Stoffe mit dieser kocht, so erhält man denselben Effect, wie bei anderen im Seifenbade.

Man bedient sich für die Kleienbäder derselben Apparate und führt die Operation auf dieselbe Weise aus, wie bei den Seifenbädern beschrieben ist.

Da die Anwendung der Kleie, namentlich für gewisse Sorten des Drucks jetzt ziemlich ausgedehnt ist, so unternahm D. Köchlin eine Reihe von Versuchen, um folgende Punkte näher aufzuklären:

1) Welche Quantität der Kleie ist für eine gegebene Anzahl der Stücke Zeug erforderlich?

2) Welche Temperatur und welche Dauer müssen den Bädern gegeben werden?

3) Wie viel Wasser ist erforderlich?

4) Welche Art der Kleie eignet sich für die Bäder am besten?

5) Welcher Theil der Kleie, der lösliche oder der unlösliche, hat den größten Einfluß auf die Farben?

Er führte alle seine Operationen in den gewöhnlichen Farbbädern von 2200 bis 2600 Pfd. Inhalt aus, wandte dabei 10 Stücke Zeug von 480 Ellen Länge an, welche $2^1/_2$ Stunden mit 5 Minuten langem Kochen im Farbbade gewesen waren.

Um die erste Frage zu lösen, kochte er die 10 Stücke jedes eine Stunde lang mit:

1) reinem Wasser,
2) Wasser, welches 14 Pfd. Kleie enthielt,
3) " " 28 " " "
4) " " 56 " " "

Er fand, daß 28 Pfd. den besten Effect veranlaßten, daß eine geringere Menge nicht hinreichend, daß mehr unnöthig sei. Um zu erforschen, ob die gebrauchten Bäder, nach Zusatz von neuen Mengen Kleie noch wirksam wären, fügte er eine geringe Quantität Kleie zu dem dritten Bade und nahm nochmals 10 Stücke Zeug hindurch. Die Farben waren dadurch ebenso gut geschönt als vorher, nur der Grund war weniger gereinigt.

Zur Beantwortung der zweiten Frage, die Dauer des Bades, passirte er die Stoffe in drei Bädern, von denen jedes 28 Pfd. Kleie enthielt und bis zum Sieden erhitzt war, und ließ sie:

in dem ersten 15 Minuten,
in dem zweiten 30 "
in dem dritten 60 "

15 Minuten waren hinreichend, um die weißen Stellen zu reinigen, zur Fixirung der Farben waren aber 30 Minuten erforderlich; zwischen dieser und der längsten Zeit war kein sichtlicher Vortheil wahrnehmbar.

Zur Bestimmung der Menge des Wassers machte er zwei Versuche:

den ersten mit 1300 Pfd. Wasser und 28 Pfd. Kleie,
den zweiten mit 2600 " " " 28 " "

Der weiße Grund der Stoffe war im Wesentlichen gleich gut. Es zeigte sich nur ein sehr geringer Vortheil zu Gunsten des zweiten Versuches. Darnach ist es nach Köchlin besser, die geringere Menge Wasser zu gebrauchen, da die bedeutenden Kosten, welche die Erwärmung der größeren Wassermenge veranlaßt, durch die bessere Beschaffenheit der Stoffe nicht aufgewogen wird.

Um über die Qualität der Kleie zu entscheiden, wurden je 10 Stücke Zeug in drei Bäder gebracht und darin allmälig zum Kochen erhitzt, wozu eine Stunde erforderlich war.

Das erste bestand aus 28 Pfd. Weizenkleie,
" zweite " " 28 " Roggenkleie,
" dritte " " 28 " Gerstenkleie.

Er erhielt das beste Resultat mit Weizenkleie. Die Roggenkleie zeigte sich ebenfalls wirksam. Die Gerstenkleie hatte dagegen keinen Einfluß.

Um zu untersuchen, ob die mechanische Zertheilung der Kleie eine besondere Wirkung hervorrufe, wurden je 10 Stücke Zeug in drei verschiedenen Bädern erhitzt, die Flüssigkeit zum Kochen gebracht und 30 Minuten lang auf diesem Punkte erhalten:

Das erste Bad bestand aus 28 Pfd. grober abgesiebter Kleie,
" zweite " " " 28 " feiner mehliger Kleie,
" dritte " " " 24 " gewöhnlicher Kleie und 4 Pfd. Mehl.

Das Resultat der drei vergleichenden Experimente entschied zu Gunsten des ersten. Die grobe Kleie reinigte den Grund vollkommen und befestigte die Farben am besten.

Die Kleie besteht aus einem löslichen und einem unlöslichen Theile; beim Kochen mit Wasser wird der erstere aufgenommen, während der andere zurückbleibt. Die Analyse der Kleie gab folgende Verhältnisse zwischen beiden:

Lösliche Theile, bestehend aus:	
Proteïnaten } Kohlehydraten }	28,8
Unlösliche Theile (Cellulose)	57,6
Wasser	13,6
	100,0

Bei der Vergleichung der Wirksamkeit der beiden Theile ergab es sich, daß weder dem einen noch dem anderen die ausschließlichen Eigenschaften zukommen. Man erhält den besten Erfolg, wenn beide gemischt sind, so wie die Natur sie liefert. Die Kohlehydrate scheinen indifferent zu sein.

Manche Färber wenden die Kleie erst an, wenn sie in Milchsäure-Gährung übergegangen ist.

Es giebt einzelne Farben, welche die hohe Temperatur der Kleienbäder nicht vertragen; diese müssen dann bei gelinder Wärme darin behandelt werden. Sollten solche Farben aber vorher durch kochende Farbbäder passirt sein, so wird das Kleienbad keine Wirkung haben, indem es nur dann seinen Einfluß ausüben kann, wenn es bei einer Temperatur angewandt wird, welche der des vorhergehenden Farbbades gleich kommt. Dieses muß wohl beachtet werden, da man sonst Material und Arbeit verschwendet.

Die Wirkung der Kleie steigert sich mit dem Wärmegrade des Bades; sie tritt am schärfsten hervor, wenn man die Stoffe im geschlossenen Kessel unter erhöhetem Druck behandelt.

Manche Färber passiren selbst solche Zeuge, welche die Anwendung der Seifenbäder vertragen, abwechselnd durch Seife und Kleie und wollen dadurch eine bessere Entwicklung der Farben und ein schöneres Weiß des Grundes erlangen.

Die Entwicklung der Farben erfordert die Anwesenheit einer gewissen Menge Fett; diese ist im Seifenbade in reichlicher Menge vorhanden, die Kleie ist aber so arm an Fett, daß ihr Gehalt nicht ausreicht. Man hilft diesem Uebelstande gewöhnlich und am besten dadurch ab, daß man dem Bade eine gewisse Menge Oelemulsion — das Weißbad der Türkischrothfärber — hinzufügt.

Wenn man den im Krappbade entwickelten rosa und rothen Farben den Glanz und die Lebhaftigkeit der türkischrothen Stoffe geben will, so verfährt man folgendermaßen: Nach dem Krappbade passirt man die Zeuge zuerst durch ein Kleienbad und klotzt sie dann zweimal im Weißbade (s. Türkischroth), trocknet sie bei Temperaturen von 50 bis 60° und reinigt sie endlich mit Seife und Säuren. Andere erreichen dasselbe Resultat auf eine ganz entgegengesetzte Weise: sie fangen damit an, daß sie die Stoffe mit dem Seifenbad durch die Klotzmaschine gehen lassen, sie trocknen und dann die Beizen aufdrucken. Das Kothbad wird auf die gewöhnliche Weise gegeben; es ist aber sehr wichtig, daß die Reinigung höchst sorgfältig geschehe, damit keine fettigen Substanzen auf den weißen Stellen haften bleiben.

Zum Schlusse der Abhandlung dieses Gegenstandes wollen wir noch einer Vorschrift zum Schönen der Farben erwähnen, die sich außerordentlich gut bewährt hat, vorausgesetzt, daß im Krappbade kein Sumach oder andere adstringirende Substanzen zugesetzt waren. Die Stoffe werden, nachdem sie im Waschrade gut gereinigt sind, folgendermaßen behandelt:

1) Man haspelt die Stoffe eine halbe Stunde lang durch ein siedendes Kleienbad.

2) Man nehme sie eine halbe Stunde lang durch eine schwache Lösung von Chlorkalk oder unterchlorigsaurem Natron (Eau de Javelle).

3) Die Zeuge werden in einem Seifenbade, in dem auf jedes Stück Zeug $1/2$ Pfd. Seife kommt, gekocht.

4) Die Zeuge kommen in ein schwächeres Chlorkalkbad.

5) Sie werden zum zweiten Male im Seifenbade gekocht.

Hieraus geht hervor, daß sowohl Seife wie Kleie gebraucht werden; hat man die Stoffe aber mit Holländischem oder Elsasser Krapp gefärbt und Sumach angewandt, so vertragen sie dieses Bad nicht; man läßt dann die Seife weg und verfährt im Uebrigen ebenso. Bei mit Garancin gefärbten Zeugen kann man nicht nach diesem Verfahren arbeiten, da sie die Einwirkung des Chlorkalks nicht vertragen können.

Nachdem die Stoffe die verschiedenen Operationen des Druckens, Trocknens und Lüftens, des Koth- und Farbbades, des Schönens und Reinlegens durchgemacht haben, brauchen sie nur noch appretirt zu werden und sind dann zum Verkauf fertig.

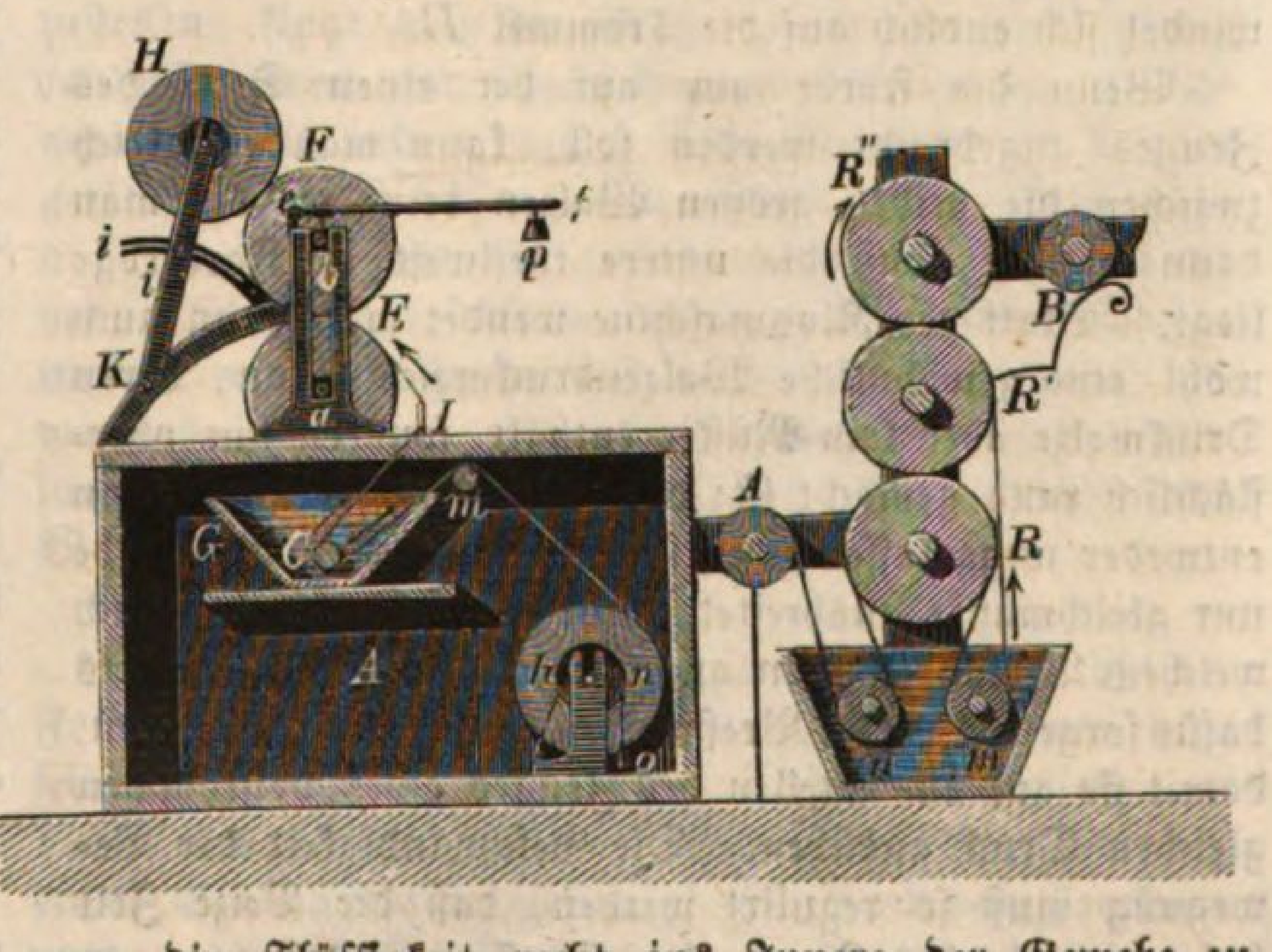
Wir haben so mit kurzen Umrissen die Principien des Krappdrucks gegeben; nachdem diese bekannt sind, können alle übrigen Verfahrungsarten des Kattundrucks nur cursorisch aufgeführt werden und sind dann auch hinreichend verständlich. Weiter in Details einzugehen, ist in diesem Werke, welches dem weiten Umfange der chemischen Technologie gewidmet ist, nicht möglich.

Der Krappdruck ist jedenfalls der wichtigste Zweig der Kattundruckerei, da man mittelst dieser Methode fast alle Farben und ihre Nüancirungen hervorbringen kann, indem sie sich nicht, wie wir schon oben gesagt haben, auf die Farbstoffe des Krapps beschränkt, sondern auch auf die des Quercitron, der Cochenille, des Blauholzes u. s. w. anwenden läßt. Manche großartigen Druckereien beschränken sich ausschließlich auf diese Art der Arbeit, da sie hinreichenden Stoff selbst für den Weltmarkt liefert. Andere wenden den Krappdruck und außerdem auch die übrigen Methoden an; der erstere wird bei ihrer Beschäftigung aber stets im Vordergrund stehen, die übrigen werden nur als Hülfsmittel betrachtet, um zeitweilig mit dem Krappdruck verbunden zu werden.

Der Klotzdruck für mineralische Farben. Die Farben der Metalloxyde werden auf eine sehr schöne Weise nach dieser Methode auf die Faser des Zeuges befestigt. Man benutzt sie entweder, um dem Zeuge einen farbigen Grund zu geben oder um eine Zeichnung in einer Mineralfarbe auf weißem oder gefärbtem Grunde anzubringen. Wenn man den ganzen Grund ausfärben will, um später ein farbiges Muster darüber zu legen, so kann man den Stoff in der Klotzmaschine nach einander mit den beiden Flüssigkeiten imprägniren; oder man klotzt zuerst eine der Lösungen auf und haspelt den Stoff dann im Bade mit der zweiten. Um Zeichnungen darzustellen, klotzt man den Stoff erst mit einer Flüssigkeit und druckt die andere dann auf; oder man druckt zuerst und klotzt später.

Das Klotzen geschieht in einem Farbentroge, in dem mehrere Walzen liegen; das Zeug geht erst durch die Farbe und dann mehrere Male durch die Walzen, theils

Fig. 636. Fig. 637.



um die Flüssigkeit recht ins Innere der Gewebe zu pressen, theils um einen Ueberschuß an Farbe auszuquetschen. Durch Fig. 636 wird die Construction

der Klotzmaschine erklärt. EF sind zwei mit Zeug überzogene Cylinder, welche mit ihren Zapfen ab in Lagern auf dem Kasten A ruhen. Der Cylinder F ist eine Preßwalze, die außer ihrem eigenen Gewicht noch mit der Kraft, welche durch den Hebel ef und das Gewicht p ausgeübt wird, auf die untere Walze drückt. Der Kattun wird zuerst auf die Trommel hn gewunden und durch das Gegengewicht o gespannt erhalten; von dort geht er über die Leitwalze m, taucht in den Farbtrog G und passirt die Walze C, welche in der Farbe liegt; von hier kommt er über das Spannbrett J, in welches vom Mittelpunkt ausgehende Rillen geschnitten sind, um völlig entfaltet zu werden, und gelangt von dort zwischen die Walzen E und F, die den Ueberschuß der Flüssigkeit auspressen. Nachdem das Zeug so weit gekommen ist, rollt es sich auf den Cylinder H. Dieser ruht in Lagern, welche am oberen Ende der Stangen ik angebracht sind. Die letzteren sind beweglich, sie drehen sich um den Punkt k und gleiten in einer Rinne in dem Bogen l. Die untere Walze E wird durch Maschinerie in Bewegung gesetzt; diese treibt die Walze F; die letztere hat eine hinreichende Friction mit H, so daß auch diese bewegt wird. Das Zeug wird durch die Reibung von E und F durch den Apparat gezogen und durch die von F und H aufgerollt.

Mit diesem Apparate kann man die Stoffe nur ein Mal durch die Farbe gehen lassen; will man es wiederholen, so muß man die Plätze der beiden Walzen nh und H umwechseln und dann den ganzen Proceß von Neuem beginnen. Wenn man jedoch eine dritte Walze anbringt, dann kann man die Zeuge in einer Operation zwei Mal den Farbtrog passiren lassen. Die Einrichtung eines solchen Apparats geht aus Fig. 637 hervor. Drei Walzen $R R' R''$ liegen über einander und ruhen in einem ähnlichen Gestelle wie die vorigen, man kann ihnen ebenfalls durch zwei Hebel einen beliebig starken Druck geben. Der Stoff rollt sich von der Trommel A ab, passirt nun die erste Walze n im Farbtroge, geht dann aufwärts, gelangt zwischen die Walzen R' und R'', taucht wieder in die Farbe, indem er sich um die Walze m dreht, wird zum zweiten Male zwischen den Walzen R' und R gepreßt und windet sich endlich auf die Trommel B.

Wenn die Farbe nur auf der einen Seite des Zeuges angebracht werden soll, kann man es gleich zwischen die beiden großen Walzen bringen, die man dann so stellt, daß die untere theilweis im Farbtroge liegt. Statt der Klotzmaschine wendet man dann auch wohl eine gewöhnliche Walzendruckmaschine an, deren Druckwalze aber kein Muster enthält, sondern nur oberflächlich rauh gemacht ist; das Streichmesser wird dann entweder weggelassen oder so gestellt, daß es die Farbe nur gleichmäßig ausbreitet, nicht aber fortnimmt. Nach welchem Verfahren man auch arbeite, so muß man stets dafür sorgen, daß die Preßwalzen völlig parallel liegen, damit sie auf alle Stellen des Zeuges einen vollkommen gleichen Druck ausüben. Die Geschwindigkeit der Bewegung muß so regulirt werden, daß die Beize Zeit habe, gehörig ins Innere der Stoffe einzudringen.

Nach dem Klotzen läßt man die nassen Stoffe manchmal einige Stunden lang auf den Walzen, um den Poren Gelegenheit zu geben, sich völlig mit der Feuchtigkeit zu sättigen. Darauf werden sie in einer Temperatur von 95 bis 100° getrocknet. Dieses Trocknen ist eine sehr wichtige Operation beim Klotzdruck, der Erfolg der Arbeit hängt davon ab, daß es auf das Vollkommenste geschehe. Wenn es nicht sehr rasch ausgeführt wird, so ist die ganze Operation verloren, wie viel Sorgfalt man auch auf die richtige Application der Beize verwendet haben mag, da die Beizen, welche nur sehr wenig verdickt sind, sonst ausfließen und dadurch Ungleichheiten und schlechte Stellen herbeiführen würden. Eine Falte im Gewebe, ein zu rasch getrockneter Theil, eine ungleichmäßige Oxydation verursacht jedesmal einen Flecken von entsprechender Größe und eine Schattirung am unrichtigen Orte. Um dieses zu vermeiden, werden die Stoffe in steter Bewegung einer hohen Temperatur ausgesetzt, wobei man namentlich darauf achtet, daß sie fortwährend gespannt bleiben und daß die Bewegung so rasch und gleichförmig als möglich sei. Zu diesem Zwecke läßt man die Stoffe um eine Reihe von hohlen kupfernen Cylindern, die durch Dampf geheizt sind, gehen, wie wir schon unter Bleichen, beim Stärken der Zeuge beschrieben haben. Das Stärken erfordert ganz dieselben Manipulationen wie das Klotzen und sämmtliche dazu gebrauchte Apparate eignen sich auch zu diesem. Wenn man diese Maschine nicht dazu gebrauchen will, so kann man auch den früher beschriebenen Trockencanal anwenden.

Eine andere und bessere Construction des Trockencanals, welche in den großen Druckereien angelegt ist, ist in Fig. 638 dargestellt. Die Zeichnung ist der Deutlichkeit halber in der Mitte durchgeschnitten gedacht und in zwei Theilen gegeben.

Das Princip dieser Methode gründet sich darauf, die Stoffe mittelst hohler Trommeln, welche in einer gewissen Entfernung von heißen eisernen Platten liegen, zu passiren. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem großen gewölbten Raume von 90 Fuß Länge, 12 Fuß Breite und 9 Fuß Höhe, der ungefähr in der Mitte durch sechs kleine Gewölbe in zwei gleich große Theile getrennt ist. Der Zweck dieser Abtheilungen besteht darin, den zweiten Raum vor einer zu bedeutenden Ausstrahlung der Hitze von den eisernen Platten zu schützen und um es zu vermeiden, daß die schon trocknen Zeuge in den entfernteren Theilen des Apparats mit einer großen Menge Wasserdampf und flüchtigen Säuren in Berührung kommen, die sonst wieder darauf verdichtet werden würden.

CC ist ein langer Ofen, der den unteren Boden des Canals bildet; er ist mit eisernen Platten bedeckt, die unmittelbar an einander liegen und durch das Feuer bis zum Rothglühen erhitzt werden können. Direct über dem Feuer macht man die Platten sehr stark, da sie dort am meisten durch Oxydation zu leiden haben, an den ferneren Enden brauchen sie nicht dicker als ¼ Zoll zu sein.

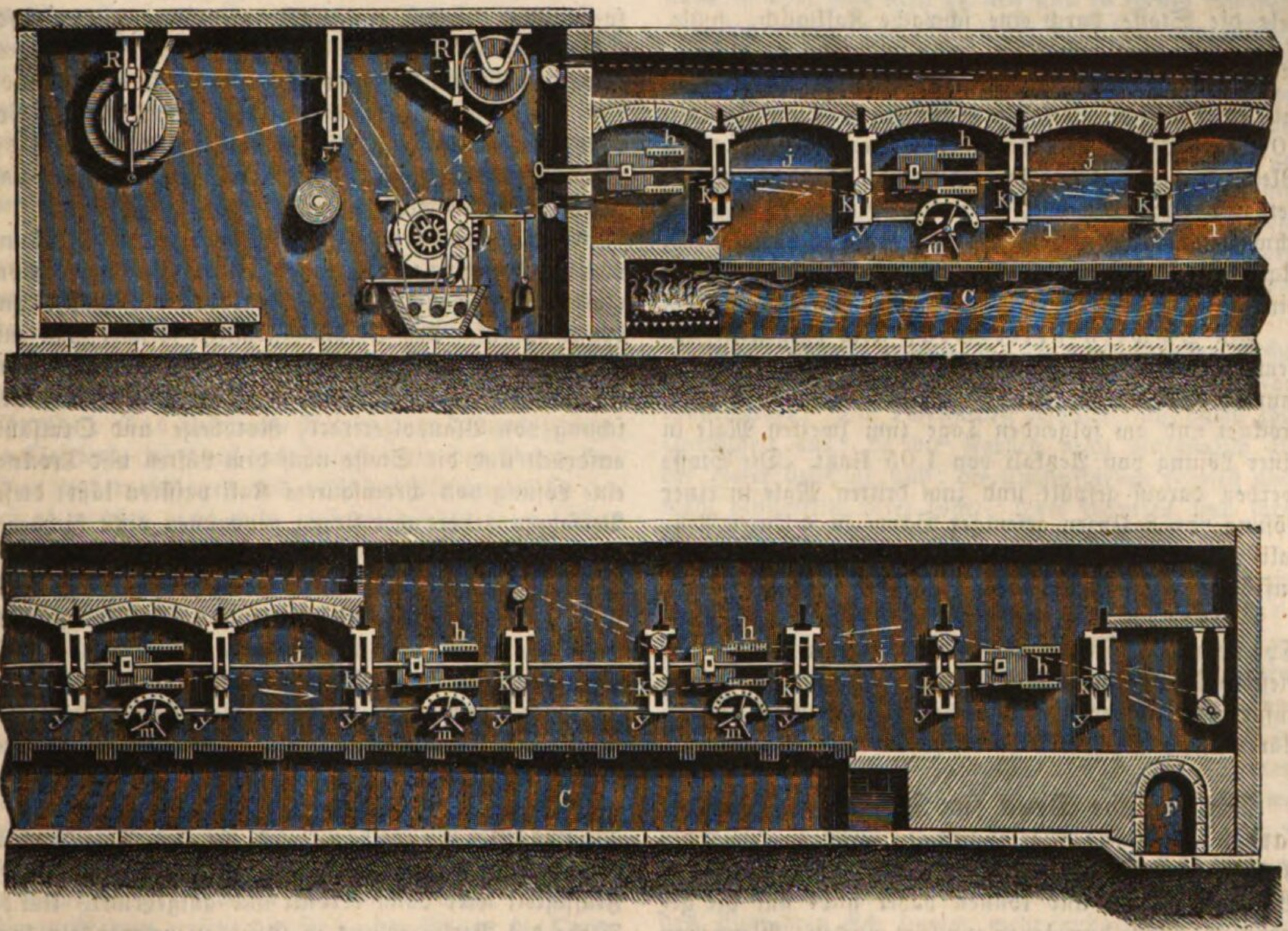
F ist der Eingang in den Raum, hh sind kleine Luftlöcher, welche nach Belieben mittelst des Stabes j, auf dem eine entsprechende Anzahl von Ventilen angebracht ist, geöffnet und geschlossen werden können; kk sind Cy-

linder von verzinntem Kupferblech, die in den Lagern *yy* ruhen und als Leitwalzen dienen.

An den Lagern *yy* bewegt sich die eiserne Stange *l*, welche die Stellung der Ventilatoren *m* regulirt. Die letzteren bestehen aus Scheiben von Drahtgeflecht und machen ungefähr 300 Umdrehungen in einer Minute. E. Schwartz empfahl diese Ventilatoren, nicht wie wir sie gezeichnet haben, sondern in verschiedenen Höhen des Apparats anzubringen.

Im vorderen Theile der Zeichnung sieht man die Klotzmaschine und den zur Bewegung der Stoffe erforderlichen Mechanismus. Die Riemenscheiben *R*, welche den ganzen Betrieb unterhalten, werden durch eine Dampfmaschine gedreht.

Fig. 638.



Der große Vortheil dieser Trocknungsmethode ist nicht zu bezweifeln, die Stoffe werden dabei der ausgestrahlten Wärme der Platten und der reflectirten Wärme der Gewölbe ausgesetzt und müssen daher äußerst rasch den höchsten Grad der Trockenheit erreichen, namentlich da aller Wasserdampf und die Essigsäure durch die Ventilatoren entfernt werden. Man hat diesen Apparat daher auch in allen großen Etablissements Englands eingeführt; er hat nur den Nachtheil, daß die erste Anlage ein großes Capital erfordert, dieses macht sich aber bei einem bedeutenden Betriebe bald wieder zu Gute.

In letzterer Zeit hat man den Apparat etwas abgeändert und statt der metallenen Leitwalzen Bänder ohne Ende, welche durch Federn gespannt erhalten werden, an denen man die Stoffe befestigt, angebracht; ob dieses aber vortheilhaft ist, ist wohl noch nicht erwiesen.

Nachdem wir die Klotzmaschine und das Trocknen der Zeuge beschrieben haben, wollen wir einige Verfahrungsarten anführen, um die Ausführung dieses Druckes zu erklären.

Um z. B. einen Grund von Berlinerblau darzustellen, klotzt man die Stoffe zuerst in einer Lösung von essigsaurem und schwefelsaurem Eisenoxydul, welche man darstellt, indem man 3 Pfd. Bleizucker, in Wasser gelöst, zu einer Lösung von 4 Pfd. Eisenvitriol fügt und die Flüssigkeit bis zu einem specifischen Gewicht von 1,010 bis 1,015 verdünnt. Nach dem Klotzen trocknet man die Zeuge und passirt sie dann durch ein warmes Kreidebad. Von dort kommen sie in eine Lösung von 1 Pfd. gelbem Blutlaugensalz auf 400 Pfd. Wasser und 4 Unzen Schwefelsäure.

Um ein Muster oder eine Zeichnung von derselben Farbe darzustellen, bedruckt man die Zeuge mit derselben Eisenlösung, die aber ein specifisches Gewicht von 1,020 bis 1,025 hat, mit Gummi verdickt und mit etwas Blutlaugensalz geblendet ist. Nach dem Trocknen werden die Stoffe ebenfalls durch das Kreidebad gehaspelt, darauf gewaschen und in einem Bade, welches auf jedes Stück Zeug 3 bis 4 Unzen Blutlaugensalz

und $1^1/_2$ Unze Salzsäure enthält, so lange geklotzt, bis die gewünschte Farbe entwickelt ist.

Für einen Grund von Chromgelb klotze man in einer Lösung von chromsaurem Kali, welche 8 Unzen auf 10 Pfd. Wasser enthält, trockne bei gelinder Wärme und klotze zum zweiten Male in einer Lösung von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd, welche 6 bis 8 Unzen auf 10 Pfd. Wasser enthält.

Für ein helles Citronengelb klotze man in Bleizuckerlösung von 16 Unzen auf 10 Pfd. Wasser, haspele die Stoffe durch eine schwache Kalkmilch, spüle, klotze in chromsaurem Kali, spüle und trockne.

Um Muster in Chromgelb zu erhalten, druckt man mit einer Lösung von 7 bis 10 Unzen Bleizucker auf 10 Pfd. Wasser und derselben Menge salpetersaurem Bleioxyd, das mit Stärke verdickt ist. Nach dem Trocknen und Drucken haspelt man das Zeug zuerst in einer schwachen Sodalösung und klotzt dann mit chromsaurem Kali, von dem man ungefähr auf jedes Stück 2 Unzen nimmt.

Ein Schweinfurter-Grün wird dargestellt, indem man in einer Lösung von essigsaurem und schwefelsaurem Kupferoxyd, die mit Leim verdickt ist, klotzt, trocknet und am folgenden Tage zum zweiten Male in einer Lösung von Aetzkali von 1,05 klotzt. Die Stoffe werden darauf gespült und zum dritten Male in einer Lösung von 8 Unzen arseniger Säure in 4 Unzen Aetzkali und 20 Pfd. Wasser geklotzt, sie werden darauf auf gewöhnliche Weise gespült und getrocknet.

Eisenrost und Chamois, Manganbister, Chromorange und andere Metallfarben werden auf dieselbe Weise sowohl als Grund, als auch als Muster aufgeklotzt. Aber die hier angeführten Beispiele erklären dieses Verfahren hinreichend.

Der topische Druck für Tafel- und Dampffarben. Manche vegetabilischen Farbstoffe, wie der Indigo, der Orlean und der Saflor sind für sich in Wasser unlöslich und können daher nicht auf die gewöhnliche Weise dem Zeuge applicirt werden. Wenn man aber die Farbstoffe selbst oder ihre Lösungen in passenden chemischen Menstruen auf das Zeug aufdruckt, so erhalten manche von ihnen eine gewisse Festigkeit schon durch ein bloßes Aushängen an der Luft, für andere muß der Stoff vorher mit einer Beize bedruckt werden, eine dritte Reihe kann nur durch Einwirkung von Wasserdämpfen befestigt werden. In allen diesen Fällen druckt man aber nicht die Beizen, sondern stets die fertige Farbe auf. Nach den Eigenschaften der Farben hat man bei diesem Verfahren zwei verschiedene Wege zu befolgen und nennt die so dargestellten Farben Tafel- oder Applicationsfarben, wenn sie durch ein bloßes Aufdrucken der Farbe dargestellt sind; diese brauchen dann nur einige Zeit an der Luft aufgehängt und gewaschen zu werden; ersteres um die Farbe zu befestigen, letzteres um die Verdickungsmittel und die übrigen Substanzen zu entfernen. Dampffarben sind solche, die durch Wasserdampf befestigt werden.

Die Basis der meisten Tafelfarben bildet das Zinn, welches sowohl als Zinnchlorür als auch als Chlorid mit den Farbeextracten gemischt wird. Die so dargestellten Farben sind anfangs sehr schön und glänzend; sie besitzen aber nur eine sehr geringe Dauerhaftigkeit und vergehen sehr leicht. Das Verfahren des Drucks ist sehr einfach: Man mischt die verschiedenen Lösungen, verdickt sie und druckt sie entweder mit der Maschine oder mit dem Handmodel auf; die Stoffe werden darauf bei gelinder Wärme getrocknet und gewaschen. Zur näheren Beschreibung des Verfahrens wollen wir einige Vorschriften für verschiedene Farben folgen lassen.

Purpur. 10 Pfd. Blauholzextract von 1,03 spec. Gew. werden einige Minuten lang mit 1 Pfd. Stärke gekocht; nachdem die Flüssigkeit wieder lauwarm geworden ist, rührt man $2^1/_2$ Pfd. Zinncomposition von 1,6 spec. Gew. und $^1/_4$ Pfd. Oel hinein. Vor dem Drucke rührt man die Flüssigkeit gut um, läßt die Stoffe nachher nur 48 Stunden lang hängen und wäscht sie dann aus.

Chocoladefarbe giebt man mit einer Mischung von Brasilienholz und Blauholzextract, Zinncomposition, etwas salpetersaurem Kupfer, verdickt das Ganze und druckt es auf. Als Verdickungsmittel wendet man entweder Stärke oder Leiocom (Dextrin) an. Eine echtere Chocoladefarbe erhält man aber, wenn man eine Mischung von Blauholzextract, Rothbeize und Oxalsäure aufdruckt und die Stoffe nach dem Lüften und Trocknen eine Lösung von chromsaurem Kali passiren läßt; dieses Verfahren gehört aber streng genommen nicht hierher.

Roth erhält man mit Rothholzextract, Zinncomposition und etwas salpetersaurem Kupfer. Für ein schönes Hellroth (pink) kocht man 10 Pfd. Pfirsichholzextract von 1,04 spec. Gew. mit $1^1/_4$ Pfd. Stärke, fügt dann 3 Unzen salpetersaure Kupferlösung von 1,5 spec. Gew. und, nachdem die Flüssigkeit bis zur Blutwärme abgekühlt ist, 9 Unzen Zinncomposition und 4 Unzen Pinksalz, d. i. Zinnchlorid — Chlorammonium hinzu.

Das Berlinerblau wird für den Tafeldruck in einer Farbmühle mit Zinnchlorid zusammengerieben, die Flüssigkeit wird dann verdickt und aufgedruckt. Um die Farbe des Berlinerblaus in Grün zu verwandeln, passirt man die Stoffe nach dem Aufdruck der obigen Flüssigkeit durch eine Lösung von chromsaurem Kali.

Der Indigo widersteht der Einwirkung der Luft und der Seife besser als das Berlinerblau; das letztere hat aber einen weit schöneren Glanz und mehr Lüstre als der Indigo. Man applicirt den Indigo in Form von Indigweiß und reducirt ihn entweder durch Operment oder durch metallisches Zinn in alkalischer Lösung. Die durch Operment dargestellte Farbe wurde früher ziemlich viel angewandt; man nannte sie Schilderblau, Kastenblau oder Pinselblau, sie kommt aber jetzt mehr und mehr ab. Man hat für die Bereitung dieser Farbe sehr verschiedene Vorschriften, eine derselben haben wir schon angeführt, eine andere weicht nur wenig und zwar nur in den Proportionen von dieser ab, man nimmt gleiche Theile Indigo, Operment und Kalk, kocht dieses eine Zeit lang mit Wasser, und fügt, nachdem die Flüssigkeit wieder lauwarm geworden ist, eben so viel Soda hinzu, als man Indigo angewandt hatte. Nach dem Erkalten zieht man die klare Flüssigkeit ab, verdickt sie mit Gummi und ver-

wahrt sie zum Gebrauch. Früher trug man sie gewöhnlich mit einem Pinsel auf, daher ihr Name. Die Indiglösung, welche man jetzt allgemein anwendet, stellt man dar, indem man 4 Pfd. Indigo mit 10 Pfd. Wasser und 8 Pfd. Aetznatronlauge von 1,35 spec. Gew. in der Mühle abreibt und die Farbe dann mit 3 Pfd. granulirtem Zinn zum Kochen erhitzt. Es bildet sich dabei Zinnoxydnatron, während der Indigo reducirt wird und als Indigweiß in Lösung geht. Nachdem die Flüssigkeit eine Zeit lang gekocht hat, nimmt man den Topf vom Feuer, bis ein Tropfen der Lösung rein gelb erscheint und keine Spur von Blau zeigt. Man läßt sie dann erkalten und vermischt sie mit concentrirter saurer Zinnsalzlösung, bis alles freie Alkali gesättigt ist und der entsprechende Niederschlag nicht mehr zunimmt, verdickt mit Gummischleim und verwendet den Brei in diesem Zustande zum Druck.

Ein sehr schönes Blau läßt sich mit Ultramarin darstellen; man reibt es zu dem Zwecke mit einer concentrirten Lösung von Wasserglas — kieselsaurem Natron — zusammen, druckt die Flüssigkeit, welche keines anderen Verdickungsmittels bedarf, schnell auf, trocknet und passirt den Stoff dann durch ein sehr schwaches Säurebad. Das kieselsaure Natron wird dadurch zersetzt, die Kieselerde wird auf das Zeug und in den Poren desselben niedergeschlagen und hüllt das Ultramarin so ein, daß es nachher nicht mehr entfernt werden kann. Man muß aber namentlich darauf achten, daß die Masse ganz fein und gleichmäßig aufgetragen wird, da alle dick aufliegenden Stellen steif werden, wodurch die Farbe sich dann leicht abreibt.

Das Wasserglas ist neuerlich von Kuhlmann in Lille in die Kattundruckerei eingeführt worden und verspricht eins der nützlichsten Agentien für diesen Industriezweig zu werden. Es eignet sich namentlich sehr gut zur Befestigung der Farben beim Klotzdruck. Man giebt den Zeugen in der Klotzmaschine einen Grund von Wasserglas, trocknet die Stoffe und klotzt dann die verschiedenen Flüssigkeiten nach einander auf. Das kieselsaure Natron zersetzt die Salze der Beizen, die Oxyde werden mit der Kieselsäure auf dem Zeuge befestigt und vereinigen sich nachher sehr leicht mit den Farbstoffen. Man kann den Klotzdruck daher mit dieser Methode auch auf organische Farbstoffe ausdehnen.

Grüne hat Versuche über diesen Gegenstand bekannt gemacht, deren Resultate wir hier kurz anführen wollen.

Die einzelnen Farben stellt man, vorausgesetzt, daß der Stoff vorher mit Wasserglas getränkt war, folgendermaßen dar:

Schwarz und Grau: Durchnehmen durch Eisenvitriol, Spülen, Ausfärben, heiß, mit Blauholz, Schmack u. s. w.

Roth, Ponceau: Durchnehmen durch Chlorzinnlösung, Ausfärben in Rothholz, kalt.

Carmoisin: Durchnehmen durch Alaunlösung, Ausfärben, heiß, in Rothholz.

Pensée: Durchnehmen durch Zinnsalzlösung, Ausfärben, kalt, mit Blauholz.

Gelb: Durchnehmen durch Zinnsalzlösung, Ausfärben mit Wau, Quercitron.

Blau: Durchnehmen durch Kupfervitriol und Alaun, Ausfärben mit Blauholz.

Der größte Vortheil dieser Methode besteht darin, daß man die Beizen als schwefelsaure Salze anwenden kann, man spart dabei die bedeutenderen Kosten der Rothbeize und des essigsauren Eisens.

Die Anwendung des Wasserglases beim Kattundruck wird große Erfolge erlangen lassen, die dem Drucker und Färber zu Statten kommen werden. Der Gegenstand ist aber jetzt noch zu neu und zu wenig erforscht, als daß man schon das Ende desselben voraussehen könne. Kuhlmann, dem das ausschließliche Verdienst der Einführung dieses so wichtigen Präparats in die chemische Technik gebührt, legte bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Wien Proben von gedruckten Zeugen, die hinsichtlich ihrer Schönheit und Dauerhaftigkeit mit den brillantesten Krappfarben concurriren konnten, vor. Er ist selbst noch mit der Fortsetzung der Versuche beschäftigt, die schon so schöne Resultate geliefert haben.

Die Dampffarben sind eine der neuesten Erfindungen und eine der größten Verbesserungen der Kattundruckerei. Die Tafelfarben zeichnen sich durch ihre Unechtheit aus, da die Farben nicht hinlänglich auf der Faser befestigt sind; die Dampffarben können aber wohl hinsichtlich ihrer Güte, ihres Glanzes und ihrer Schönheit mit allen übrigen Farben concurriren.

Die ersten Versuche, die Wirkung des Dampfes zur Fixirung der Farben zu benutzen, scheinen von Bancroft am Ende des vorigen Jahrhunderts gemacht zu sein; er führt wenigstens im Jahre 1797 in seinem Werke über permanente Farben an, es sei ihm gelungen, den Farbstoff des Quercitrons auf diese Weise zu befestigen. Das Factum wurde nicht weiter beachtet, es gerieth in Vergessenheit bis zum Jahre 1819, wo es in einigen französischen Werken wieder aufgenommen wurde. Nach Deutschland wurde es von Kurrer gebracht und hier zuerst eingeführt. Seit der Zeit hat das Verfahren sich immer mehr ausgebildet und hat jetzt eine solche Vollkommenheit erlangt, daß die schönsten Arbeiten entweder durch diese Methode allein oder mit dem Krappdruck zusammen ausgeführt werden.

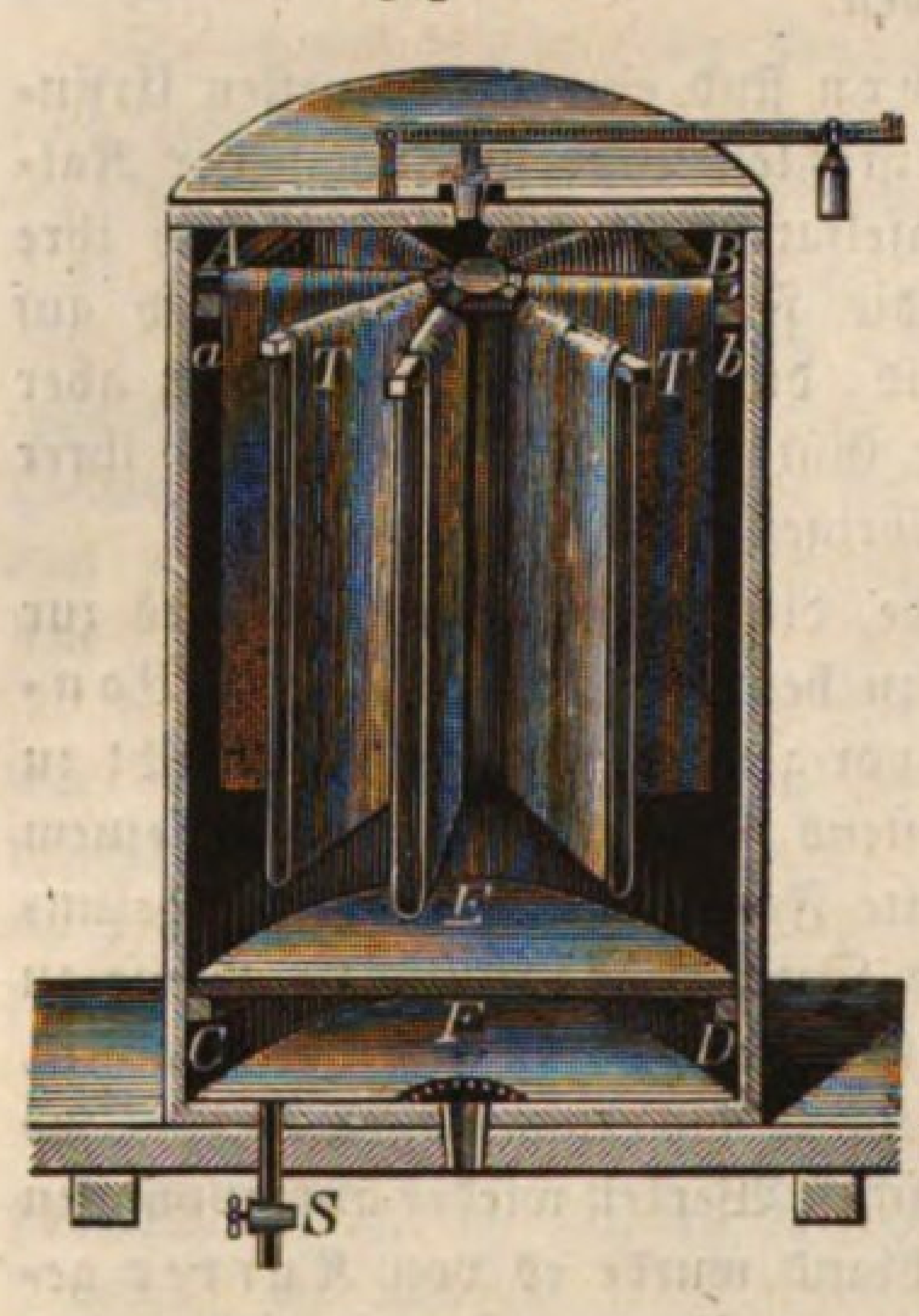
Durch die Behandlung mit dem Dampf lassen sich sehr viele Farbstoffe befestigen. Manche werden direct auf das Zeug gebracht, ohne dieses vorher einer anderen Operation, als der des Bleichens, zu unterwerfen. Der Glanz und die Schönheit der meisten Dampffarben wird aber bedeutend gehoben, wenn man das Zeug vorher mit einer Lösung von Zinn oder essigsaurer Thonerde imprägnirt. Die Zinnverbindung, welche man jetzt gewöhnlich zu diesem Zwecke anwendet, ist das zinnsaure Kali oder Natron, welches sich im Handel unter dem Namen Grundir- oder Präparirsalz findet. Man klotzt die Zeuge in einer Lösung des Salzes und haspelt sie dann durch ein Bad, welches Salmiak enthält. Die beiden Salze zersetzen sich dabei unter Abscheidung von Zinnoxyd, welches sich auf der Faser befestigt. Wenn man einen Grund von Thonerde geben will, so passirt man die Stoffe durch Rothbeize und trocknet sie auf die gewöhnliche Weise.

Die Grundirung der Zeuge sollte nicht zu lange vor der Verwendung geschehen, namentlich wenn man Zinnoxyd anwendet, da dieses rasch die Eigenschaft, die Farben zu fixiren, verliert. Nachdem die Stoffe so präparirt sind, druckt man die Farben entweder mit dem Klotz oder mit der Walzenmaschine auf. Die Farben präparirt man eben so wie für den Tafeldruck. Man mischt die Farbenextracte und Beizen zusammen, verdickt und applicirt sie auf das Zeug. In manchen Fällen hat man an der Beize, mit welcher das Zeug grundirt ist, genug, man trägt dann einfach den verdickten Farbstoff auf. Die gedruckten Kattune werden 48 Stunden lang in einer warmen, aber feuchten Atmosphäre aufgehängt und sind dann zum Dämpfen fertig.

Man hat fünf verschiedene Apparate zum Dämpfen der Zeuge, diese sind: 1) die Trommel, 2) der Kasten, 3) die Laterne, 4) das Zimmer und 5) der Cylinder.

Die älteste Form der Apparate ist die Trommel, sie ist in Fig. 639 dargestellt.

Fig. 639.

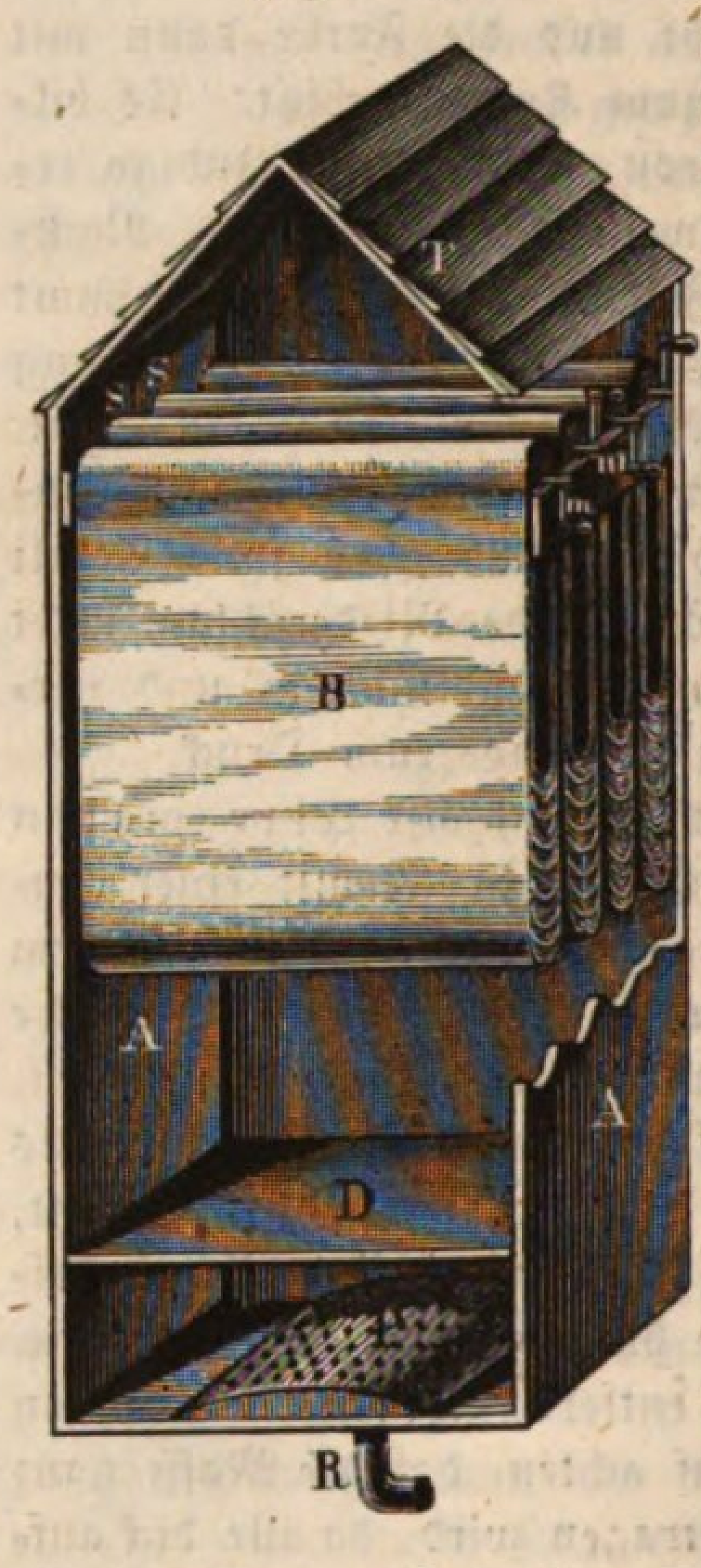


Sie besteht aus einer Trommel oder einem Cylinder von weißem Holz *ABCD*, in dessen Boden ein Loch angebracht ist, durch welches eine Dampfröhre, die in eine Brause *F* endigt, in das Faß gelangt. 3 oder 4 Zoll vom Boden ist eine Scheidewand *E* angebracht, sie wird durch ein straff angespanntes Tuch gebildet und dient dazu, die Tropfen von verdichtetem Wasser, welche leicht aus der Röhre herausgeworfen werden, von den Zeugen zurückzuhalten. Nahe am oberen Ende ist eine Leiste *ab* angenagelt, auf welcher der hölzerne Stern *T* ruht. An diesem werden die Stoffe, welche der Wirkung des Dampfes ausgesetzt werden sollen, aufgehängt und daran mit kleinen Häkchen befestigt. Wenn der Apparat gefüllt werden soll, öffnet man den Deckel der Trommel, nimmt den Stern heraus, befestigt die Zeuge daran und bringt ihn dann wieder in die Trommel, deren Deckel dann durch eiserne Stangen dampfdicht verschlossen wird. Im Anfange der Operation öffnet man das Sicherheitsventil, um alle Luft entweichen zu lassen, und belastet es darauf so, daß es sich bei einem gewissen Drucke öffnet, um das Zersprengen des Fasses zu vermeiden. Der Hahn *S* dient dazu, das condensirte Wasser vom Boden des Gefäßes zu entfernen.

Der Dampfkasten ist nach demselben Princip construirt, er eignet sich aber namentlich zum Dämpfen von größeren Mengen Zeug und ist in Fig. 640 dargestellt.

A ist ein großer Kasten von Metall; man macht ihn entweder aus Kupfer oder aus Eisen. In letzterem Falle bekleidet man seine Wände aber mit Zeug, um eine Berührung der Stoffe mit dem rostenden Metall zu vermeiden. *SS* sind Walzen, auf welche die Stoffe in Form eines endlosen Gewebes aufgewunden sind, mittelst der Kurbeln von außen gedreht werden können. *D* ist die Zeugdecke, welche die Wassertropfen zurückhält. *R* die Dampfröhre, welche in die Brause *P* mündet.

Fig. 640.

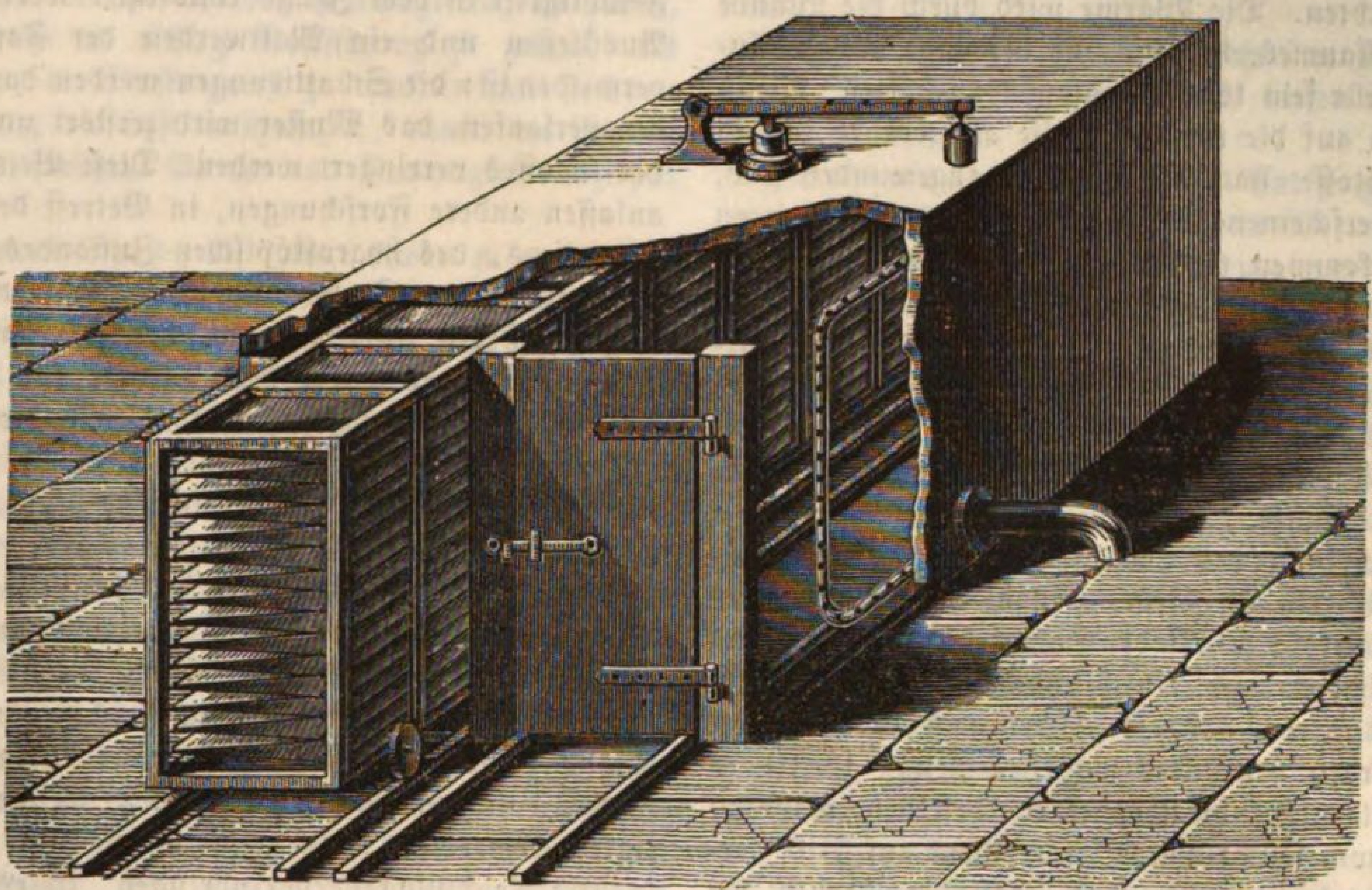


Die Laterne besteht aus zwei Theilen, einem feststehenden Gerüst zur Aufnahme der Stoffe und einem kupfernen Kasten ohne Boden, der sonst aber wie der vorige construirt ist. Das Gerüst ist mit Häkchen versehen, durch welche die Stoffe ausgespannt werden. Es steht auf einem Tische, der unten eine Oeffnung hat, durch welche die Dampfröhre geht. Diese ist offen. Unmittelbar über ihr ist aber eine kupferne Schale, mit der inneren Seite dem Dampfrohre zugerichtet, angebracht, um den Dampf möglichst gleichmäßig zu vertheilen. In den Tisch ist rings um das Gerüst eine Rille eingeschnitten, die gerade der Größe des kupfernen Kastens entspricht. Sobald das Gerüst ganz mit Zeug angefüllt ist, hebt man den Kasten mittelst eines Krahnes in die Höhe und läßt ihn dann über das Gerüst herabsinken, so daß er in der Rille in dem Tisch zu stehen kommt. Die Fugen werden dann so gut wie möglich verstopft und der Hahn, welcher das Dampfrohr verschließt, geöffnet. Die Luft entweicht aus einer Oeffnung in dem Kasten. Man verschließt diese mittelst eines Korkes, sobald man dort statt der Luft einen dichten Strom von Wasserdampf bemerkt. Daß dieser Apparat keinen hohen Druck vertragen kann, braucht wohl nicht angeführt zu werden. Nach dem Dämpfen, welches in 30 bis 40 Minuten beendigt ist, zieht man den Kasten wieder in die Höhe und nimmt die Stoffe ab, um sie an die Luft oder in den Trockenraum zu bringen. Die Höhe der Laterne beträgt bis zum unteren Theile des Daches 4 bis 6 Fuß, die Breite 4, die Länge 6 Fuß.

Das Dampfzimmer ist ein Raum, dessen Seitenwände aus starken gußeisernen Platten bestehen, es ist 16 Fuß lang, 8 Fuß breit und 8 Fuß hoch. Es ist in Fig. 641 dargestellt. Das Rahmenwerk, an dem die Zeuge in horizontaler Richtung befestigt werden, ist beweglich, seine Räder laufen auf Schienen, so daß es leicht aus dem Zimmer hervorgezogen werden kann. Die Dampfröhre liegt hier an der Seite und verzweigt sich in viele kleine Röhren, die durchlöchert sind, um den Dampf völlig gleichmäßig durch den

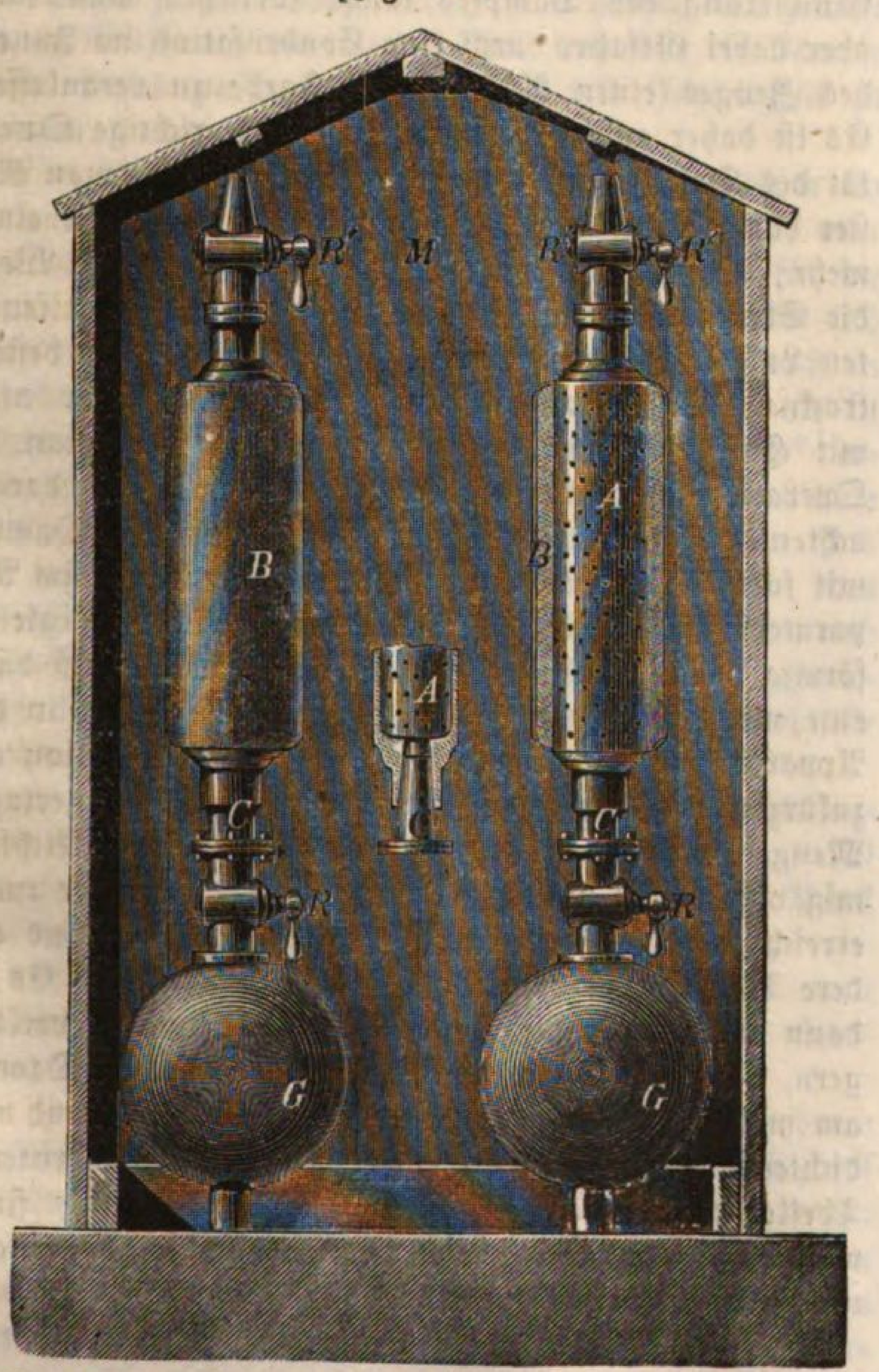
ganzen Raum zu vertheilen. Die Thüren des Raumes können dampfdicht verschlossen werden, so daß man mit diesem Apparat unter bedeutend erhöhetem Drucke arbeiten kann. Das Sicherheitsventil ist so belastet, daß es bei einer zu starken Spannung den Dämpfen Auslaß verschafft. Wenn man unter sehr hohem Drucke

Fig. 641.



arbeiten will, so thut man besser, die Seiten von Eisenblech machen und die Kanten abrunden zu lassen,

Fig. 642.



weil die gußeisernen Platten, selbst wenn sie sehr stark sind, manchmal zersprengt werden, da sie nicht die hinreichende Zähigkeit besitzen. In einem Apparate von den obigen Dimensionen können 1200 bis 1500 Ellen mit Leichtigkeit auf einmal gedämpft werden.

Die fünfte Form, welche man am häufigsten in den Kattundruckereien findet, ist der Dampfcylinder (Fig. 642). Der Cylinder ist in unserer Zeichnung an der einen Seite in der vorderen Ansicht, an der anderen im Durchschnitt gegeben, A ist ein kupferner Cylinder von 3 bis 5 Zoll im Durchmesser und $3\frac{1}{2}$ Fuß Länge, die Wandungen desselben sind mit Löchern durchbohrt. Der untere Theil ruht auf der Röhre C, die conisch zuläuft und luftdicht in den Cylinder eingreift. Dieses ist aus der beistehenden Detailzeichnung dieses Theils ersichtlich. Der Dampf wird durch den Hahn R zugelassen. Die Kugel G dient dazu, das Wasser, welches sich in den Röhren condensirt haben könnte, zurückzuhalten.

Die zu dämpfenden Zeuge werden auf den Cylinder A aufgewunden; um dieses zu erleichtern, nimmt man ihn aus der Kammer M heraus, legt ihn horizontal in ein Triebwerk und versetzt ihn in Umdrehung. Zuerst zieht man eine wollene Decke, dann einige Lagen Kattun, darauf das bedruckte Zeug, welches endweise zusammengeheftet ist, und über dieses noch einige Lagen wollenes Zeug B, um die zu dämpfenden Stoffe vor Wassertropfen, welche leicht darauf herabfallen könnten, zu schützen. Wenn der Cylinder so vorgerichtet ist, stellt man ihn auf und befestigt ihn auf dem Dampfrohr; der obere Hahn R' wird geöffnet, um der Luft einen Ausweg aus dem Cylinder zu geben, dann der Dampf durch den unteren Hahn zugelassen und sobald alle Luft entfernt ist, der obere Hahn wieder geschlossen.

Der Dampf wird dann durch die Löcher des Cylinders und durch die Stoffe getrieben. Die ersten Lagen Zeug schützen die gedruckten Stoffe vor einer zu heftigen und ungleichmäßigen Einwirkung des Dampfes. Die äußeren Umwicklungen verhüten ein Abkühlen der übrigen Schichten. Die Wärme wird durch die Wände des äußeren Raumes, in dem eine beliebige Menge Cylinder aufgestellt sein können, zusammengehalten. Wenn das Dämpfen auf die richtige Weise ausgeführt ist, so werden die Stoffe, nachdem sie rasch abgewunden sind, kaum feucht erscheinen und nach wenigen Minuten an der Luft vollkommen trocken werden. Es ist sehr wesentlich, daß die Cylinder augenblicklich, nachdem der Dampfzustrom abgeschnitten ist, aus dem Raum entfernt und abgewunden werden, da sich sonst der Theil des Dampfes, welcher in den Zwischenräumen der Zeuge befindlich ist, verdichten würde und somit Schaden anrichten könnte.

Die Einwirkung des Dampfes auf die Befestigung der Farben ist ein Problem, dessen Erklärung vieles Interesse darbietet. Wirkt der Dampf bloß als Wärmequelle oder hat er noch einen anderen Einfluß? Um dieses zu bestimmen, nahm E. Schwartz ein Stück mit mehreren Farben bedrucktes wollenes Zeug, theilte es in zwei Theile und fuhr über einen derselben, während die Farben noch feucht waren, mit einem auf 100° erwärmten Bügeleisen. Er fand, daß die Farben bei dieser Behandlung vollkommen fixirt würden, durch den vereinigten Einfluß der Feuchtigkeit und der Wärme des Eisens. Das zweite Stück wurde vor dem Bügeln getrocknet, die Wärme allein hatte keinen Erfolg; die Farben waren nicht fixirt und fielen nach kurzer Zeit in Form von Staub ab.

Persoz bemerkt mit Recht, daß man den Einfluß der Gegenwart des Wassers leicht erklären könne, indem bei der Operation des Dämpfens ein chemischer Proceß stattfinde, zu dessen Gelingen die Dazwischenkunft des Wassers durchaus erforderlich sei. Wir haben ähnliche Beispiele der Art selbst in der unorganischen Chemie; wenn man z. B. wasserfreies Kali und wasserfreie Schwefelsäure zusammenbringt, so findet keine Verbindung zwischen beiden Statt und dennoch giebt es wohl keine Körper, die eine größere Verwandtschaft für einander haben; sie können sie aber nicht anders geltend machen, als wenn sie Wasser zugegen finden, obgleich das Wasser, welches die Verbindung vermittelte, in dem Augenblicke, wo dieselbe stattfindet, wieder ausgeschieden wird. Vollkommen trocknes Schwefelwasserstoffgas kann über trocknes schwefelsaures Bleioxyd geleitet werden, ohne die Farbe desselben zu verändern; ist aber nur die geringste Menge Feuchtigkeit zugegen, so tritt eine Zersetzung ein unter Abscheidung von schwarzem Schwefelblei. Die Farben mögen sich in ihrer Eigenschaft dieser Classe von Substanzen anschließen; ihre Verbindungen und Zersetzungen scheinen durch die Gegenwart von Wasser vermittelt werden zu müssen.

Welche Art des Dampfes wendet man am vortheilhaftesten zum Dämpfen der Farben an? Eignet sich der unter hohem Drucke ausströmende trockne Dampf oder der schon halb condensirte, mit vielem tropfbarflüssigen Wasser beladene Dampf am besten dazu? Es ist klar, daß, wenn sowohl die Farben als der Dampf vollkommen trocken sind, man nicht hinreichende Feuchtigkeit haben wird, um die Reactionen zu veranlassen; sollte der Dampf dagegen zu feucht sein, so wird so viel Feuchtigkeit in dem Zeuge condensirt werden, daß ein Ausfließen und ein Mattwerden der Farbe nicht zu vermeiden ist; die Schattirungen werden dann in einander verlaufen, das Muster wird zerstört und der Werth des Stoffes verringert werden. Diese Betrachtung veranlassen andere Forschungen, in Betreff der Dauer des Dämpfens, des hygroskopischen Zustandes der Farben, des Lüftens der Stoffe nach dem Dämpfen und endlich in Betreff des Apparats, welcher sich am besten zum Dämpfen eignet. Um dem Drucker zur Lösung dieser Frage behülflich zu sein, können wir hier nur einige allgemeine Bemerkungen anführen, da die näheren Umstände bei fast jeder Farbe und bei fast jedem Stoffe verschieden sind.

In Betreff des Einflusses des feuchten und trocknen Dampfes und der Dauer der Operation muß der Drucker namentlich den Zustand der Stoffe berücksichtigen und dann die Operationen danach modificiren, wenn die Stoffe an und für sich schon feucht sind und wenn die Farben solche Substanzen enthalten, welche leicht Feuchtigkeit absorbiren. Um eine scharfe und genau abgegrenzte Zeichnung hervorzubringen, ist es vortheilhaft, solche Farben aufzudrucken, welche leicht austrocknen. Setzt man diese einem sehr gespannten Dampfe aus, so werden sie nur dann gut fixirt werden, wenn man die Einwirkung des Dampfes lange fortsetzt; man läuft aber dabei Gefahr, durch eine Condensation im Innern des Zeuges einen Ausfluß der Farbe zu veranlassen. Es ist daher außerordentlich schwer, die richtige Qualität des Dampfes zu treffen, namentlich wenn man Muster von verschiedenen Farben hat, von denen die einen mehr, die anderen weniger hygroskopisch sind. Wenn die Stoffe nach dem Drucken eine Zeitlang einer feuchten Luft ausgesetzt gewesen sind, so ist es am besten, trocknen Dampf anzuwenden; wenn man aber nicht mit Hochdruckdampf arbeiten kann, so muß man die Operation möglichst abkürzen und namentlich darauf achten, daß kein condensirtes Wasser von dem Dampfe mit fortgerissen wird, und man muß die Stoffe im Apparate so aufhängen, daß der Dampf sich ganz gleichförmig durch dieselben verbreiten kann. Man muß dann eine möglichst große Menge Dampf auf einmal in den Apparat bringen, um so die Dauer der Operation abzukürzen. Wenn man den Dampf nur in geringer Menge einströmen läßt, so kann er sich nicht gleichförmig verbreiten; die Theile der Stoffe, welche er zuerst erreicht, werden mit Feuchtigkeit gesättigt, während andere Theile kaum vom Dampfe erreicht werden. Es ist dann vergebens, die Dauer des Dämpfens zu verlängern, denn die Theile der Stoffe, welche dem Dampfe am meisten ausgesetzt sind, werden ihn fortwährend verdichten, ehe die Farben des Zeuges im entfernteren Theile des Apparats durch seine Einwirkung fixirt werden. Die halb fixirten Farben fließen daher aus und verbreiten sich durch das ganze Zeug.

Manche Drucker dämpfen ihre Stoffe fast unmittel-

bar, nachdem sie die Farbe darauf gebracht haben. Diese Methode mag in einzelnen Fällen einen guten Erfolg haben; sie ist aber im Allgemeinen nicht zu empfehlen, da es schwer, wenn nicht unmöglich ist, den verschiedenen Farben, welche nicht zu gleicher Zeit aufgetragen sind und daher nicht denselben Feuchtigkeitsgrad haben, auf diese Weise die richtige Befestigung zu geben. Es ist weit besser, die Stoffe zuerst zu trocknen und sie dann eine Zeit lang der Luft auszusetzen, damit die Farben alle eine gleichmäßige Menge von Feuchtigkeit anziehen können.

Es ist vortheilhaft, die Zeuge etwas zu erwärmen, ehe man sie in den Dampfapparat bringt; denn sollten sie zu kalt sein, so wird der Dampf, sobald er zugelassen wird, sich in manchen Theilen verdichten und so zu viel Feuchtigkeit in die Farben bringen, die später schädlich werden könnte.

Die Auswahl des Apparats für jeden einzelnen Zweck hängt von verschiedenen Umständen ab. Man kann indessen annehmen, daß in den sehr großen Apparaten, namentlich anfangs, eine beträchtliche Condensation stattfinde. Diese eignen sich daher vorzüglich für solche Farben, welche nicht sehr hygroskopisch sind. Solche Farben aber, welche leicht Wasser anziehen, werden am besten in einem kleineren Apparate behandelt und dort so rasch wie möglich einer großen Menge von Dampf ausgesetzt. Bei kleineren Apparaten findet die Condensation des Dampfes nicht so leicht Statt; man hat aber dann den Uebelstand, daß leicht das Entgegengesetzte eintritt, daß der Dampf nämlich zu trocken wird. Um dieses zu vermeiden, bringt man häufig eine gewisse Menge Wasser in den unteren Theil und läßt die Dämpfe durch dieses passiren, um sich so mit Feuchtigkeit zu sättigen.

Im Jahre 1855 wurde Herrn John Graham ein Patent auf die Anwendung von Hochdruck-Dampf oder einer Mischung von Hochdruck-Dampf und Luft für die Befestigung der Farben ertheilt. Er beschränkte sich nicht hierauf, sondern behandelte die Zeuge auch in Wasser, welches unter hohem Drucke erhitzt war, und in solchen Salzlösungen, welche auf 125 bis 150° erwärmt werden können. Die Farben, welche auf diese Weise am vortheilhaftesten befestigt werden können, sind die des Garancins, des Krapps, der Cochenille, des Blauholzes, des Sumachs, der Quercitronrinde und andere in Verbindung mit Eisenoxyd, Thonerde, Zinnoxydoxydul und anderen Beizen. Er befolgt dabei folgende Methoden:

1) Die Stoffe werden in eine aus starkem Eisenblech gefertigte Dampfkammer gebracht und darin 20 Minuten lang dem Dampfe ausgesetzt, der einen Druck von 40 Pfd. auf den Quadratzoll ausübt.

2) Man bringt sie 20 Minuten lang in einen Dampfkessel, der mit Wasser gefüllt und dessen Temperatur auf 125 bis 150° erhitzt ist.

3) Man behandelt sie eben so lange in einem offenen Gefäß mit Dampf oder mit einer Mischung von Dampf mit Luft, welche ebenfalls auf 125 bis 150° erwärmt ist.

4) Man passirt sie durch eine starke oder gesättigte Salzlösung, welche auf 110 bis 130° erwärmt werden kann; dazu eignet sich am besten eine Lösung von Chlorcalcium, arsenigsaurem Natron, Kochsalz, Glaubersalz oder anderen Salzen.

Indem man so die Temperatur der Dämpfe oder der Flüssigkeiten erhöht, findet die Fixirung der Farbe rasch Statt, deren Schönheit und Glanz dadurch erhöht wird.

Wir wollen jetzt einige Vorschriften für die verschiedenen Dampffarben geben, um diesen Proceß etwas näher zu erklären.

Dampfroth. Für diese Farbe gebraucht man namentlich die Pigmente der Cochenille und die Decocte verschiedener Farbhölzer. Die Zeuge werden vorbereitet, indem man sie zuerst in eine Lösung von zinnsaurem Natron und dann durch verdünnte Schwefelsäure passirt. Das Zinnoxyd wird auf diese Weise befestigt und giebt den Farben, namentlich wenn sie noch eine Thonerdebeize enthalten, eine Schönheit und eine Tiefe des Tones, welche man auf keine andere Weise erreichen kann. Das Brasilienholz-, Sapan- und andere Extracte werden mit einer Mischung von essigsaurer und salpetersaurer Thonerde versetzt und zu diesem noch etwas chlorsaures Kali hinzugefügt. Das schönste Dampfroth erhält man aber mit einer Abkochung von Cochenille mit Oxalsäure und Zinnsalz. Zu diesem Zwecke kocht man 10 Pfd. Cochenilleextract von 1,03 spec. Gew. einige Minuten lang mit 1 Pfd. Stärke; wenn diese Mischung halb erkaltet ist, fügt man 3 Unzen Oxalsäure hinzu und nachdem diese gelöst ist, 4 Unzen krystallisirtes Zinnsalz. Wenn man die Cochenille durch Pfirsichholz ersetzt, so erhält man eine billigere, aber nicht so schöne Farbe.

Dampfgelb. Zum Dampfgelb wendet man entweder die Quercitronrinde oder Gelbholz mit Thonerdebeize an. Man zieht aber häufig die Gelbbeeren vor, da ihr Farbstoff weit löslicher als der der Quercitronrinde ist und schönere Töne giebt. Man kann diese Farben auf die Zeuge bringen, ohne ihnen eine Vorbereitung zu geben; sie fallen aber schöner und echter aus, wenn die Fasern vorher mit Zinnoxyd imprägnirt sind. Für Quercitrongelb nehme man auf 10 Pfd. eines Extracts dieser Rinde von 1,035 spec. Gew. 1 Pfd. Alaun, der in 2½ Pfd. Wasser gelöst ist, und verdicke die Flüssigkeit mit 3½ Pfd. Senegalgummi. Für eine Gelbbeerenfarbe nimmt man auf 10 Pfd. des Extracts von 1,02 spec. Gew. 5 Unzen Alaun und verdickt mit 14 Unzen Stärke. Oder auf 10 Pfd. des Extracts von 1,04 spec. Gew. löse man 20 Unzen Alaun, verdicke mit 3 Unzen Senegalgummi und füge eine geringe Menge Zinnsalz hinzu.

Dampfviolett. Diese Farben sind den rothen sehr ähnlich, sie haben eine Thonerdebeize mit einem Decoct von Campeche- und Brasilienholz gemischt.

Dampfblau. Die schönsten blauen Farben, welche man bis jetzt durch Dampf fixirt hat, sind das Berliner- und Pariserblau. Sie werden entweder in reinem Zustande oder mit Zinnoxyd oder Cyanzinn gemischt, aufgetragen. Für ein schönes Dampfblau löse man in 10 Pfd. Wasser 6,4 Pfd. gelbes Blutlaugensalz; in einem anderen Gefäße löse man 3,35 Pfd. Alaun, 2½ Pfd. Oxalsäure und 2½ Pfd. Weinsäure. Die Flüssigkeiten werden vermischt, mit etwas salpetersaurem Eisen geblendet und mit Gummi verdickt. Diese Farbe

eignet sich namentlich für baumwollene Gewebe; zum Bedrucken der wollenen Stoffe wendet man eine Farbe an, die statt des Alauns Zinncomposition enthält.

Für den Walzendruck und baumwollene Stoffe erhält man ein gutes Blau, wenn man 1 ¼ Pfd. Blutlaugensalz, 3 bis 4 Unzen Alaun und 5 bis 6 Unzen Schwefelsäure löst und die Flüssigkeit mit 1 ½ Pfd. Stärke verdickt.

Bei diesen Farben wird das Blutlaugensalz durch die Säure unter Abscheidung von Eisenblausäure zersetzt; diese zerfällt durch Einwirkung der Wärme in Cyanwasserstoffsäure, welche entweicht, und Cyaneisenverbindungen, welche mit blauer Farbe auf dem Zeuge befestigt werden.

In neuerer Zeit ist von C. A. Hartmann in Paris eine neue Methode zur Befestigung blauer Farben angegeben, die schon ziemlich häufig benutzt werden soll. Die Zeuge bedürfen nach diesem Verfahren einer Vorbereitung. Sie werden mit essigsaurer Thonerde von 1,05 spec. Gew. getränkt, getrocknet und dann zur Befestigung der Thonerde durch heißes Wasser, worin Kreide suspendirt ist, genommen. Oder man verwendet zu diesem Zwecke ein Bad, welches aus 200 Pfd. Wasser von 60°, gemischt mit 1 Pfd. einer Auflösung von Natron-Wasserglas von 1,38 spec. Gew., besteht. Als Dampfblau benutzt er ein Gemisch von reducirtem Indigo und Magnesia. Um den Indigo zu reduciren und aufzulösen, verwendet er Eisenvitriol und Kalk und fällt das Indigweiß mit Salzsäure. 10 Pfd. dieses Niederschlages werden mit 10 Pfd. Gummiwasser und 1 ¼ Pfd. Magnesia vermischt.

Eine dritte Farbe für das Dampfblau ist das Ultramarin; man wendet es namentlich in französischen Druckereien an und trägt es dort mit Eiweiß gemischt auf das Zeug. Das Eiweiß wird durch die Wärme coagulirt und befestigt so den blauen Farbstoff. Diese Methode ist aber schon theilweise durch die oben angeführte Befestigung des Ultramarins mit Wasserglas verdrängt worden.

Dampfgrün. Für diese Farben gebraucht man dieselben Ingredienzien wie für die blauen Farben und vermischt sie in passenden Verhältnissen mit den unter Gelb angeführten Substanzen.

Das Dampfschwarz wird durch eine Mischung von Blauholz und Galläpfelextract mit Eisenbeizen dargestellt. Manche Drucker wenden außer diesen noch eine fette Substanz, wie Baumöl, an.

Reservagedruck. Das Princip dieses Verfahrens besteht darin, daß man an gewissen Stellen der Zeuge eine solche Substanz aufdruckt, welche die Zeuge an den Stellen, wo sie sich befindet, verhindert, die Beizen und Farbstoffe anzunehmen, wodurch ein weißes Muster auf gefärbtem Grunde entsteht. Solche Substanzen nennt man Schutzpasten oder Reservagen. Sie müssen so beschaffen sein, daß sie sich später leicht entfernen lassen, ohne daß man solche Mittel anzuwenden braucht, welche die Farbe des Grundes angreifen.

Die Reservagen sind seit uralter Zeit in Indien und China angewandt. Man malte dort die Muster mittelst eines Pinsels und geschmolzenen Wachses auf die Zeuge, man brachte sie darauf in ein kaltes Farbbad und entfernte das Wachs nachher, indem man die Stoffe durch siedendes Wasser passirte.

Die Reservagen, die man jetzt gewöhnlich anwendet, kann man in drei verschiedene Abtheilungen bringen; man unterscheidet dann mechanische, chemische Reservagen und weiße Reserven. Die mechanischen Reservagen bestehen aus einer Composition, welche denen, die man im Orient gebrauchte, ähnlich ist; sie bezwecken die Theile der Stoffe, wo sie sich befinden, zu verhindern, mit den Farbstoffen in Berührung zu kommen. Die chemischen Reservagen sind Substanzen, welche, wenn sie auf das Zeug gedruckt werden, die Eigenschaft haben, die Farbstoffe oder die Beizen an den Stellen abzuwerfen, indem sie sie unlöslich machen oder auf andere Weise modificiren. Die weißen Reserven sind unlösliche Substanzen, welche in Berührung mit dem Zeuge die Beizen oder Farbstoffe absorbiren und sie so verhindern, sich mit dem Stoffe zu verbinden. Diese Wirkung wird am häufigsten durch den Pfeifenthon ausgeübt.

Diese Classification der verschiedenen Arten der Reservagen deutet die Principien, nach denen sie wirken, an. In der Praxis findet eine solche Trennung selten Statt. Man erhält den besten Erfolg, wenn man die verschiedenen Substanzen, in bestimmten Verhältnissen gemischt, gleichzeitig anwendet, eben so, wie man sich der verschiedenen Methoden des Kattundrucks bedient, um ein zusammengesetztes Muster auf weißem Grunde anzubringen. Man gebraucht z. B. den Pfeifenthon nicht allein, sondern mischt ihn stets mit chemischen oder mechanischen Reservagen, sowohl um seine Wirkung zu erhöhen, als auch um die anderen zu befördern. Man kann daher den Pfeifenthon, streng genommen, als ein Hülfsmittel betrachten und die Reservagen in zwei große Classen, nämlich in mechanische und chemische theilen.

1) Mechanische Reservagen. Die wesentlichste Eigenschaft dieser Substanzen besteht darin, daß sie in kaltem Wasser unlöslich sind, sich aber in heißem Wasser leicht entfernen lassen. Man gebraucht sie am häufigsten für den Druck von wollenen und seidenen Gegenständen. Sie bestehen gewöhnlich aus Talg und Harz und sind meistens im Verhältniß von 2,5 Th. Harz auf 1,0 Th. Talg gemischt; manchmal stellt man sie dar, indem man geschmolzenen Talg mit Gummiwasser so zusammenrührt, daß eine völlig gleichmäßige Emulsion entsteht. Manchmal wendet man diese Reservagen bei dem Druck des Kattuns an. Wenn man z. B. ein rothes und lilla Muster auf weißem Grunde gedruckt, gefärbt und geschönt hat, und dem Grunde dann ebenfalls eine hellere lilla Farbe geben will, so bedruckt man alle die Zeichnungen des Musters mit einer mechanischen Reservage, passirt die Stoffe dann durch eine schwache Eisenbeize und behandelt sie genau wie beim Krappdruck angegeben. Die Reservage beschützt die Stellen, denen sie aufgedruckt ist, die Farben treten dann nach dem zweiten Schönen mit all ihrem Glanz und all ihrer Reinheit wieder hervor.

2) Chemische Reservagen. Diese können in zwei Classen getheilt werden, je nachdem sie ihren Einfluß auf die Beize oder auf den Farbstoff ausüben.

Die Wirkung der ersten Classe oder der Substanzen, welche man anwendet, um die Ablagerung der Beize an bestimmten Theilen des Zeuges zu verhindern, wird gewöhnlich durch eine Säure oder ein saures Salz bedingt, welche sich mit der Base der Beize verbinden und damit ein lösliches Salz bilden können, welches nicht beim Trocknen und Lüften zersetzt wird. Für Eisen- und Thonerdebeizen wendet man gewöhnlich den Citronensaft oder eine Mischung desselben mit Weinsäure, Oxalsäure oder zweifach schwefelsaurem Kali an. Man zieht diesen Saft der reinen Citronensäure vor, da die schleimigen Theile desselben eine Krystallisation der Säure im Innern des Zeuges verhindern. Man gebraucht diese Reservagen selten in einer größeren Concentration als von 1,06 spec. Gew., ihre Stärke richtet sich aber stets nach der Natur der Beize, welche sie abwerfen sollen. Das Verdickungsmittel besteht aus einer Mischung von Pfeifenthon mit gewöhnlichem Gummi, aus Leiocom mit Senegalgummi oder aus Leiocom allein.

Statt des Citronensaftes oder einer Mischung der verschiedenen Säuren wendet man manchmal das Zinnsalz als Reservage gegen Eisenbeizen an; man verhindert dadurch die Bildung der basischen Eisensalze während des Trocknens. Man gebraucht das Zinnsalz aber nie, um eine weiße Figur auf farbigem Grund darzustellen, man mischt es gewöhnlich mit Rothbeize, da die Abscheidung der basischen Thonerdesalze nicht dadurch verhindert wird.

Das citronensaure Natron, welches dargestellt wird, indem man Citronensaft von 1,02 spec. Gew. mit Soda neutralisirt und dieses mit einer Mischung von Gummi und Pfeifenthon verdickt, wird ebenfalls häufig als Reservage gegen Eisenbeize angewandt. Es eignet sich am besten, um solche Farben, welche vorher im Krappbade entwickelt waren, gegen Eisenbeizen zu beschützen, für welchen Zweck die freie Säure völlig unbrauchbar sein würde, da sie sowohl die Beize wie den Farbstoff fortnehmen würde.

Die zweite Classe der chemischen Reservagen umfaßt die, welche ein weißes oder farbiges Muster auf farbigem Grunde darstellen sollen, indem sie auf den Farbstoff selbst einwirken. Man gebraucht sie am häufigsten in Verbindung mit der Indigküpe. Die Substanzen, welche man dazu anwendet, die Abscheidung des Indigos an manchen Stellen zu verhindern oder zu modificiren, sind das schwefelsaure oder essigsaure Kupferoxyd und der Zinnvitriol. Die übrigen Salze des Kupfers, sowie das Chlorzinn und das Quecksilberchlorid oder eine Mischung des letzteren mit arsenigsaurem Kali dienen ebenfalls hin und wieder zu diesem Zwecke.

Um weiße Stellen hervorzubringen, wenn die Stoffe in der Indigküpe ausgefärbt werden sollen, stellt man sich folgende Reservagen dar:

Man löse in 10 Pfd. Wasser 1 Pfd. Grünspan und 3 Pfd. Kupfervitriol, verdicke die Flüssigkeit mit 2 Pfd. Senegalgummi, 1 Pfd. Leiocom, 4 Pfd. Pfeifenthon und füge zuletzt noch 2 Unzen salpetersaures Kupferoxyd hinzu. Nachdem eine solche Reservage auf die Theile des Zeuges, welche keinen Indigo absorbiren sollen, aufgedruckt ist, hängt man die Stoffe ein oder zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in einer Kammer auf, deren Luft nicht zu trocken sein darf. Die Stoffe werden dann in einem Rahmen befestigt und in die Küpe eingetaucht. Die Lösung des Indigweiß wird sofort an allen den Stellen, welche nicht mit der Reservage in Berührung gekommen sind, aufgenommen und in Form von unlöslichem Indigblau niedergeschlagen, wenn man die Gewebe an die Luft bringt. Aber überall, wo man die Reservage aufgedruckt hatte, wird keine Färbung stattfinden, da sie theils durch die Wirkung des Pfeifenthons und theils durch den Einfluß der fettigen Substanzen, mit welchen man die Schutzpaste vermischen kann, namentlich aber durch die Zersetzung mittelst der metallischen Salze geschützt sind. Diese fällen entweder Indigweiß oder Indigblau, ehe es in das Innere des Zeuges gelangt. Wenn diese einmal niedergeschlagen sind, so können sie sich nicht mehr mit der Faser verbinden. Das Indigblau, welches durch die Reservage gebildet wird, ist nur lose an der Oberfläche des Zeuges befestigt und kann leicht durch Spülen entfernt werden.

Durch das Alkali der Küpe werden die Kupfersalze in Kupferoxyd, die Quecksilbersalze in Quecksilberoxyd verwandelt. Die Oxyde geben einen Theil ihres Sauerstoffs an das Indigweiß ab, werden dabei zu Oxydul reducirt und fällen das Indigblau. Analog wirken das Zinnoxyd und die Arsensäure.

Die oben gegebene Vorschrift für eine weiße Reservage bezieht sich auf einen dunkelblauen Grund. Die Zusammensetzung der Reservage muß sich jedesmal nach der Farbe, mit welcher der übrige Theil des Zeuges bedeckt werden soll, richten. Um z. B. eine Reservage auf Hellblau darzustellen, löse man in 10 Pfd. Wasser 1 Pfd. Kupfervitriol und 4 Unzen essigsaures Kupferoxyd und verdicke mit 2 Pfd. Senegalgummi, 1 Pfd. Leiocom und 4 Pfd. Pfeifenthon.

Um ein Muster in Krappfarbe zu bedecken, kann man sich eine Reservage auf folgende Weise darstellen. Man löse 4 bis 5 Pfd. Zinkvitriol in 5 Pfd. kochendem Wasser und mische zu der Flüssigkeit, so lange sie noch warm ist, $5\frac{1}{2}$ Pfd. Pfeifenthon, 4 Unzen weiche Seife, 2 Unzen Schweineschmalz, rühre dasselbe gut um und füge nach dem Erkalten 5 Pfd. Senegalgummi-Schleim, welcher 3 Pfd. Gummi enthält, hinzu.

Man kann eine große Verschiedenheit von farbigen Mustern auf blauem Grunde erhalten, wenn man mit der Reservage entweder eine Salzlösung aufträgt, welche eine Mineralfarbe liefern kann, oder wenn man statt dessen eine Beize aufdruckt, die später nach dem Indigbade im Krappbade ausgefärbt werden kann. Man kann z. B. eine Zeichnung von Chromgelb auf indigblauem Grunde auf folgende Weise erhalten: In 10 Pfd. Wasser löse man 3 Pfd. salpetersaures Bleioxyd und 1 Pfd. essigsaures Kupferoxyd, füge $\frac{1}{2}$ Pfd. Bleizucker hinzu, verdicke mit 3 Pfd. Gummi und 6 Pfd. Pfeifenthon, mische die Substanzen gut durch einander und treibe sie durch ein Sieb. Das Zeug wird mit dieser Paste an allen Stellen bedruckt, welche gelb erscheinen sollen; sie werden dann einen oder zwei Tage gelüftet und darauf in der Küpe ausgefärbt. Nach diesem Bade spült man sie mit Wasser und haspelt sie darauf eine halbe Stunde lang durch eine Lösung, welche auf jedes Stück Zeug 5 Unzen rothes chromsaures Kali enthält,

und schwenkt sie endlich so lange in verdünnter Salzsäure, bis die gelbe Farbe hinreichend entwickelt ist.

Die zweite Methode der Darstellung eines farbigen Musters auf Indiggrund läßt eine große Menge von Abänderungen zu, so daß man die verschiedenartigsten Zeichnungen auf diese Weise erhalten kann. Der so bedruckte und gefärbte Kattun hat eine große Aehnlichkeit mit dem Lasurstein (lapis lazuli). Man hat daher das ganze Verfahren den **Lapisdruck** genannt.

Als ein Beispiel dieser Methode wollen wir die Bildung eines Musters auf Indiggrund anführen.

Zur Darstellung der Reservage löst man 6 Pfd. Alaun in 20 Pfd. kochendem Wasser, fügt 4 Pfd. rohen Bleizucker und darauf 4 Unzen Kreide in kleinen Portionen und endlich 6 Unzen Zinkvitriol hinzu. Nachdem das Ganze gut durch einander gerührt ist, läßt man es stehen und gießt die klare Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages ab. Zu 10 Pfd. dieser Lösung füge man 3 Unzen essigsaures Kupferoxyd, 18 Unzen Senegalgummi, 5 Pfd. Pfeifenthon, 4 Unzen weiche Seife, und als Blende eine geringe Menge Indigo. Nach dem Aufdrucken dieser Reservage läßt man die Stoffe zwei bis drei Tage hängen und unterwirft sie dann den folgenden Operationen:

1) Man passirt sie einmal durch die Indigküpe;
2) spült in Wasser;
3) man giebt ein Kuhkoth- und ein Kleienbad;
4) wäscht im Waschrade;
5) färbt im Krappbade mit 2 bis 5 Pfd. Krapp auf jedes Stück Zeug aus;
6) man schönt, indem man die Stoffe zuerst in Kleienwasser und nachher im Seifenbade kocht.

Auf ähnliche Weise kann man durch Verbindung des Krappdrucks mit dem Reservagedruck mannigfaltige Muster erzielen.

Aetzbeizendruck. Dieser Druck hat manches Aehnliche mit dem vorigen. Sie unterscheiden sich beide nur in einem wichtigen Punkte, denn während es der Zweck des Reservagedrucks ist, die Bildung einer Farbe an gewissen Stellen zu verhindern, so wirkt der Aetzbeizendruck dadurch, daß die Farbe an solchen Theilen der Zeuge, wo sie schon befestigt gewesen ist, wieder entfernt wird.

Unter **Aetzbeizen** versteht man solche Substanzen, welche, wenn sie auf einen Stoff, der schon mit einer Beize oder einer Farbe bedruckt gewesen ist, aufgetragen werden, an den Orten, wo sie mit der Beize oder der Farbe in Berührung kommen, diese fortnehmen oder zerstören und so ein weißes Muster auf farbigem Grunde darstellen. Die wichtigste Eigenschaft einer Aetzbeize besteht daher darin, daß sie entweder durch eine einfache Verbindung oder durch eine Veränderung die auf dem Zeuge befestigten Stoffe so verwandelt, daß sie weggewaschen werden können, und die Stellen, an denen sie früher befindlich waren, wieder in ihren ursprünglichen Zustand versetzen, so daß sie dann andere Farben annehmen können.

Die Aetzbeizen müssen eine sehr verschiedene Zusammensetzuug haben, da sie ihre Wirkung auf mannigfaltige Körper ausdehnen müssen; es kommen namentlich vier Fälle vor; für jeden derselben sind besondere Eigenschaften der Aetzbeizen erforderlich. Je nach der Beize oder der Farbe, welche man angewandt hatte, müssen die Aetzbeizen auf eine der folgenden Substanzen reagiren:

1) Auf eine Beize oder Metalloxyde;
2) auf organische Farbstoffe, welche ohne Beize auf dem Stoff befestigt sind;
3) auf organische Farbstoffe in Verbindung mit einer Beize;
4) auf farbige unorganische Substanzen.

Der Einfachheit wegen wollen wir diesen Gegenstand in folgenden drei Abschnitten betrachten, und zwar zuerst die Aetzbeizen für organische Farbstoffe, dann die Aetzbeizen für gewöhnliche Beizen und drittens die Aetzbeizen für unorganische oder mineralische Farbstoffe.

1) **Aetzbeizen für organische Farbstoffe.** Man nennt sie auch **Enlevagen**. Die beiden Substanzen, welche man namentlich zu diesem Zwecke gebraucht, sind das **Chlor** und die **Chromsäure**. Im Art. **Bleichen** haben wir die zerstörenden Eigenschaften, welche das Chlor für organische Farbstoffe hat, weitläufig erklärt. Diese Eigenschaft benutzt der Drucker, um die vegetabilischen Farben von manchen Stellen seines Zeuges zu entfernen. Für den Indigo gebraucht man namentlich die Chromsäure; aber für Krapp wendet man das Chlor an, um die Pigmente zu zersetzen.

Man gebraucht zu diesem Zwecke gewöhnlich eine Lösung des Bleichkalks; aber dieser zerstört die Farbstoffe nur auf eine energische Weise in Gegenwart von freier Säure, während die Lösung selbst nur sehr allmälig auf die organischen Substanzen einwirkt. Man benutzt diesen Umstand auf eine sehr einfache Weise, indem man die Stoffe nicht direct mit dem Chlor zusammenbringt, sondern sie mit einer Säure bedruckt und sie dann durch ein Bleichkalkbad passirt. Die Wirkung des Chlors wird nur an den Stellen, welche mit Säure bedruckt sind, sichtbar werden, während alle übrigen Partien unangegriffen bleiben.

Dieses hübsche und geistreiche Verfahren wurde im Jahre 1811 von **D. Köchlin** entdeckt. Es war das Resultat einer langen Reihe von Versuchen, welche eine topische Entfärbung der türkischrothen Zeuge bezweckte. Erst nach langen vergeblichen Arbeiten, bei denen er versuchte, das Chlor oder den Chlorkalk direct auf die Farbstoffe wirken zu lassen, kam er auf die glückliche Idee, zuerst eine saure Substanz auf seine Stoffe zu bringen und diese dann dem Einfluß einer Lösung von Bleichkalk auszusetzen.

Wir brauchen nicht in die Details der chemischen Processe, welche dabei stattfinden, einzugehen. Sie sind höchst einfach und sind schon weitläufig bei dem Bleichen der Gewebe besprochen worden. Es ist hinreichend, wenn wir hier noch anführen, daß die Säure, welche auf manche Theile des Gewebes aufgedruckt ist, sich mit der Basis des Bleichkalks vereinigt und Chlor in Freiheit setzt; das letztere übt dann sofort seine bleichende Wirkung an den Theilen des Zeuges, wo es entsteht, aus, während alle übrigen Theile nicht davon angegriffen werden. Hierbei muß man aber wohl beachten, daß die zarten und vergänglichen Farben selbst vom Chlorkalk angegriffen werden; man kann diesen Proceß daher

nur bei echten Farben, wie Türkischroth und Küpenblau anwenden.

Für alle Krappfarben, mit Ausnahme des Türkischroth, kann man eine Enlevage darstellen, indem man 4 Pfd. Weinsäure in 10 Pfd. Wasser löst und dann 10 Pfd. Citronensaft von 1,22 bis 1,24 spec. Gew. hinzufügt und die Mischung durch Pfeifenthon und Gummi verdickt. Die Enlevage für Türkischroth muß etwas stärker sein. Man stellt sie dar, indem man 4 Pfd. Weinsäure in 10 Pfd. Citronensaft von 1,15 spec. Gew. löst und, nachdem dieses mit Pfeifenthon und Gummi verdickt ist, noch 1 Pfd. concentrirte Schwefelsäure oder 2 Pfd. zweifach schwefelsaures Kali hinzufügt.

Persoz empfiehlt folgende Enlevage für Türkischroth: In 10 Pfd. Wasser löse man in der Wärme 12 Pfd. Weinsäure auf und füge 8 Pfd. Pfeifenthon, $2\frac{1}{2}$ Pfd. Gummischleim und endlich $1\frac{1}{2}$ Pfd. Zinnsalzlösung von 1,84 spec. Gew. hinzu.

Die Weinsäure in diesen Aetzbeizen wirkt nicht allein dadurch, daß sie sich mit der Base des Bleichkalks vereinigt, sondern auch dadurch, daß sie die Beizen, welche auf dem Stoffe befindlich sind, auflöst. Wir werden später hierauf näher zurückkommen.

Wenn die Stoffe mit einer oder der anderen Enlevage bedruckt sind, deren Zusammensetzung sich je nach der Festigkeit der zu zerstörenden Farbe richtet, hängt man die Stoffe gewöhnlich ein oder zwei Tage auf, ehe sie in das Bleichbad gebracht werden. Es wäre aber besser, wenn man sie gleich nach dem Drucke in das Bad brächte, da die Weinsäure in dem Zustande, wie sie aufgedruckt ist, die Eigenschaft hat, selbst aus sehr trockner Luft Feuchtigkeit zu absorbiren. Die Lösung des Bleichkalks sollte nie ein specifisches Gewicht von 1,04 überschreiten. Sie ist gewöhnlich in einem viereckigen hölzernen Kasten, der inwendig mit Blei ausgelegt ist, enthalten; der Kasten ist durchschnittlich 6 bis 8 Fuß lang, 3 Fuß breit und 4 bis 5 Fuß tief. Der Kattun wird mittelst eines Paares Preßwalzen durch das Bad gezogen und sollte nie länger als 2 bis 3 Minuten darin bleiben. Er wird darauf in Wasser gelegt und endlich im Waschrade gründlich gereinigt.

Das einzige Verfahren, mittelst dessen man das Chlor oder vielmehr eine wäßrige Lösung desselben direct zur Zerstörung der Farbstoffe anwendet, besteht darin, daß man das Zeug an den Stellen, welche man gegen die Einwirkung des Chlors schützen will, fest zusammenpreßt und es an den Stellen freiläßt, an welchen man die Wirkung desselben ausüben lassen will. Persoz bemerkt, daß man ein Verfahren, welches in der Ausführung gerade das Gegentheil, im Princip aber ganz dasselbe, wie dieses sei, schon vor sehr langer Zeit ausgeübt habe. In Indien pflegte man nämlich die Theile des Zeuges, welche nicht gefärbt werden sollten, stark zusammenzupressen und die Gewebe dann in das Farbbad zu bringen. In Schottland hat man nach diesem Princip eine Maschine construirt, mit der man durch die Einwirkung des Chlors oder anderer chemischer Substanzen auf den nicht gepreßten Theil des Gewebes weiße oder farbige Theile des Musters darstellen kann.

Dieses Verfahren ist unter dem Namen Bandanadruck bekannt; man wendet es namentlich an, um weiße oder gelbe Muster auf Tücher mit türkischrothem Grunde aufzutragen. Auf diese Weise haben die Erfinder, die Herren Monteith in Glasgow, die berühmten ostindischen Bandanatücher mit dem besten Erfolge nachgeahmt.

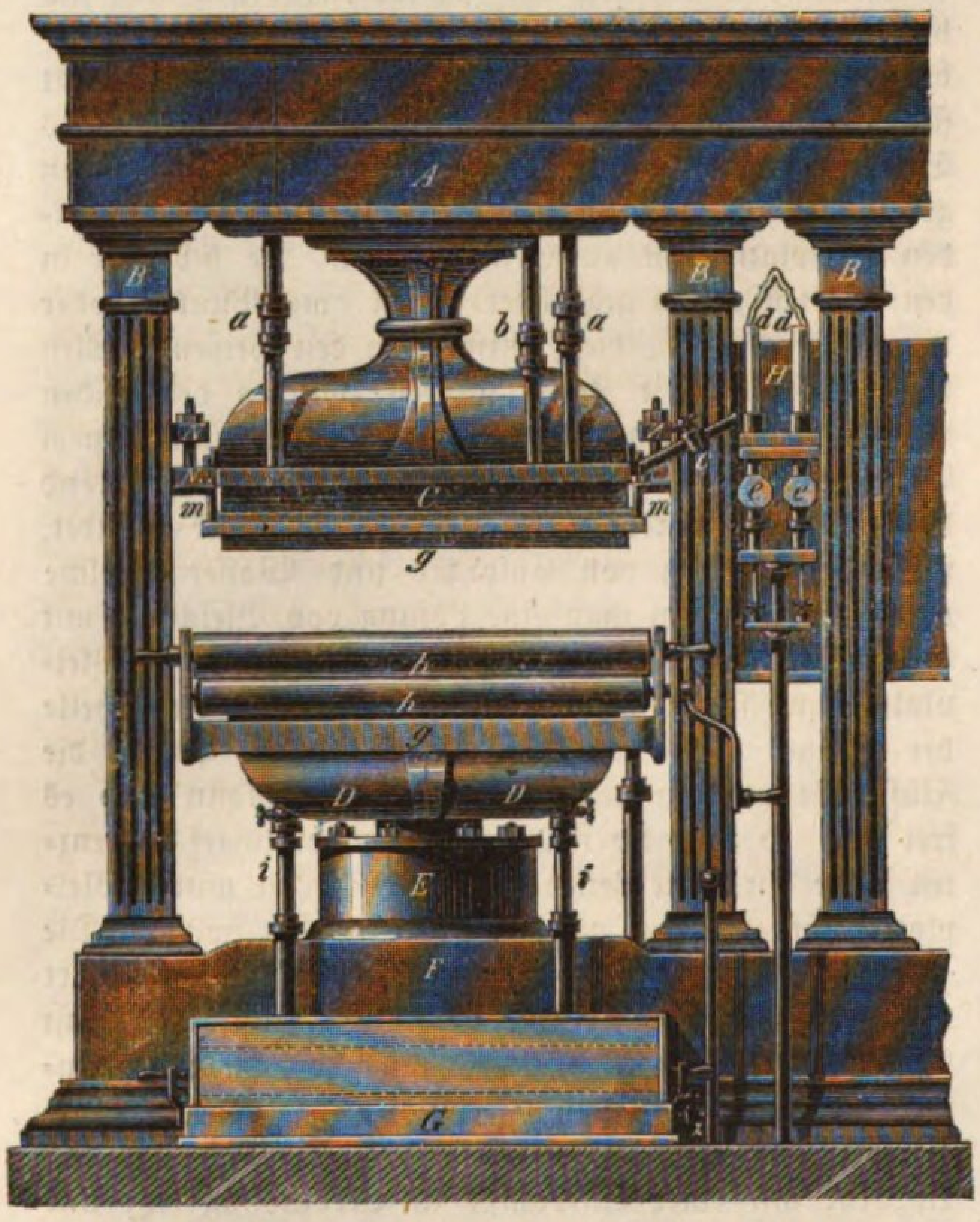
Ehe wir die einzelnen Theile dieser Maschine näher beschreiben, wollen wir das Verfahren, dessen man sich bei Anwendung derselben bedient, kurz anführen. 10 bis 14 Stücke Zeug, welche vorher türkischroth gefärbt sind, werden so gefaltet, daß jede Lage der Größe eines Tuches entspricht, und dann zwischen zwei Bleiplatten gelegt, die sich auf das Genaueste decken. Jede der beiden Bleiplatten ist an vielen Stellen, die sich aber in den Platten genau gegenüber liegen, mit Punkten oder Linien durchbohrt, diese entsprechen den weißen Stellen des Musters. Die Zeuge werden zwischen den beiden Platten mittelst einer hydraulischen Presse unter einem Drucke von 6500 Ctnr. zusammengedrückt. Während das Zeug sich unter diesem gewaltigen Drucke befindet, fließt eine Lösung von Chlorgas und Wasser, welche man erhält, indem man eine Lösung von Bleichkalk mit Schwefelsäure zersetzt, durch die Oeffnung in den Bleiplatten und so durch die nicht zusammengepreßten Theile der Zeuge. Da das Zeug unter diesem Drucke die Flüssigkeit nur an den Theilen aufsaugen kann, wo es frei liegt, so geht die Flüssigkeit in einer scharf begrenzten Linie durch die Zeuge, bis sie durch die untere Bleiplatte abfließt und von dort fortgeleitet wird. Die Theile des Zeuges, durch welche die Flüssigkeit passirt ist, werden auf diese Weise vollständig entfärbt. Man läßt dann Wasser nachfließen, um das Chlor fortzuschaffen. Man unterstützt den Durchfluß der Chlorlösung und des Wassers häufig dadurch, daß man den Apparat mit einer Luftpumpe in Verbindung setzt und durch comprimirte Luft einen Druck auf die Flüssigkeit ausübt, wodurch sie um so viel leichter ihren Weg durch die Poren des Gewebes findet. Es ist klar, daß man auf dieselbe Weise Beizen und Farben durch die Zeuge treiben und so farbige Muster auf rothem Grunde darstellen kann, oder man kann auch auf dem so erhaltenen weißen Grunde topische Farben mittelst Handdrucks auftragen.

In der Druckerei der Erfinder dieses Apparats sind sechszehn derartige Pressen aufgestellt, um dem bedeutenden Absatz in diesem Artikel genügen zu können. Fig. 643 und 644 sind dort an Ort und Stelle aufgenommen.

A ist das Capital des Apparats; *BBB* die Säulen, welche dieses tragen, *F* die Basis der Presse, *C* der obere Theil, an dem eine der Bleiplatten befestigt ist. Diese Platte ist so eingerichtet, daß sie durch eine gemeinsame Verbindung und Stellschrauben *NN* völlig parallel über die untere gestellt werden kann. *D* ist der Preßtisch, welcher die untere Platte trägt. Diese Preßplatten sind in einem starken Rahmen von Eisen befestigt, dessen Enden eine Büchse bilden, welche etwas größer als die darin ruhende Bleiplatte ist. Da es sehr wichtig ist, daß die Platten, wenn sie sich einander nähern, den vollkommensten Parallelismus beibehalten, so sind

in den vier Ecken der Rahmen Oeffnungen angebracht, durch welche vier eiserne Stangen, die an den Säulen befestigt sind, gehen; die Preßplatten können daher auf keine Weise von einander abweichen, sie müssen sich so vollkommen decken, daß sie, wenn sie sich berührten, so zu sagen, nur eine Platte bildeten. *E* ist der Cylinder,

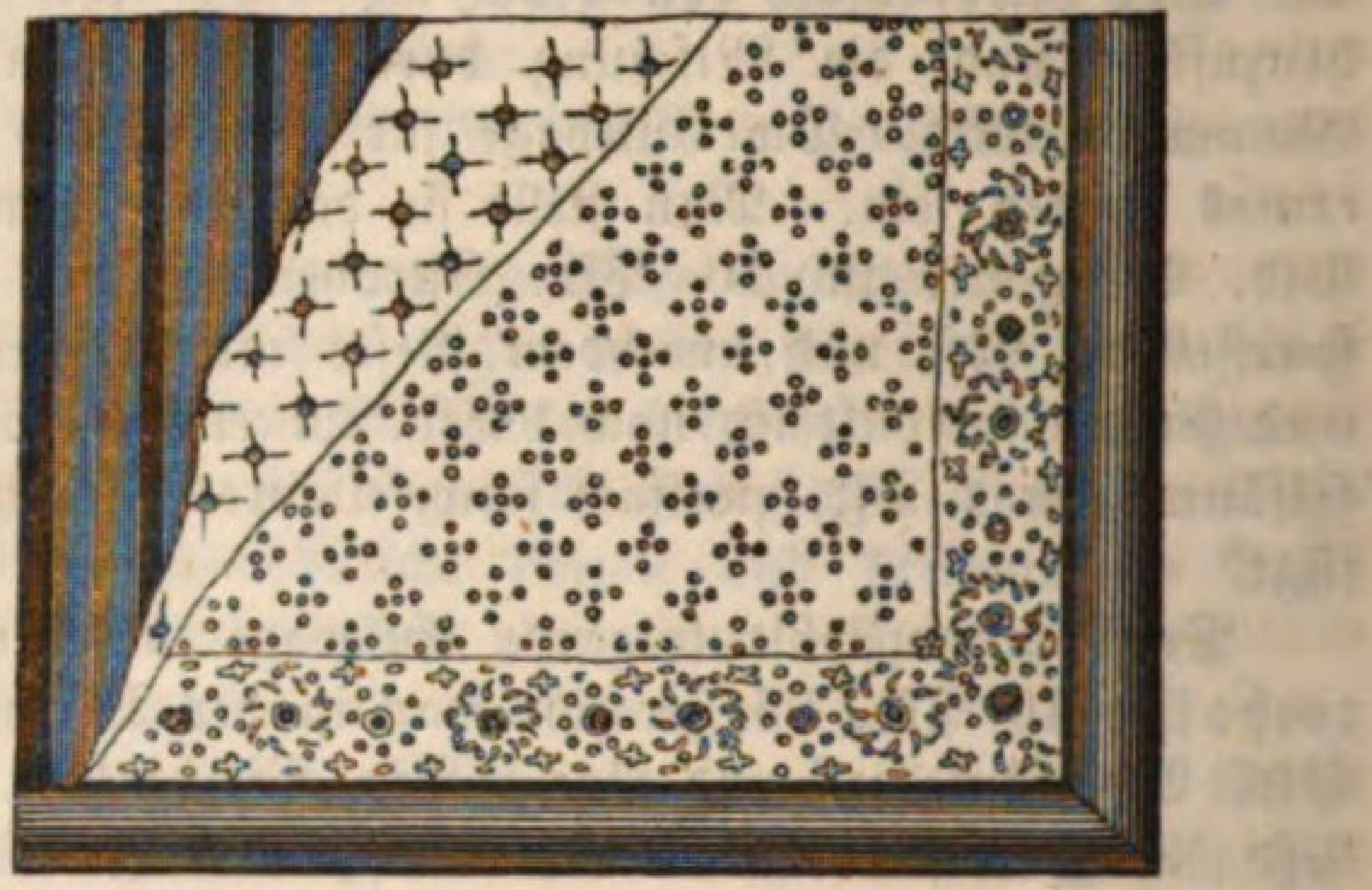
Fig. 643.



dessen Piston gegen den Tisch *D* drückt und ihn so aufwärts gegen *C* treibt. *G* ist eine Cisterne, in welche die Stoffe, nachdem sie aus der Presse kommen, geworfen werden. *aa* sind Röhren, welche die Luft aus den Zwischenräumen des Zeuges entweichen lassen. *b* ist eine Röhre, welche die comprimirte Luft, die auf den Spiegel der Bleichflüssigkeit drückt, zuleitet. *c* ist ein Hahn, durch den man die Bleichflüssigkeit oder das Wasser oder die Farblösung aus dem Reservoir *H* zufließen läßt. *dd* sind graduirte Glasröhren, welche die Quantität der Flüssigkeit, welche sich in dem Reservoir *H* befindet, nachweisen und so dem Arbeiter anzeigen, wie viel er für jede Operation gebraucht hat. *ee* sind gläserne Hähne, um die Bleichflüssigkeit in das Reservoir *H* zu leiten. *gg* sind die Bleiplatten, in welche das Muster eingeschlagen ist.

Um zu verhindern, daß die Musterplatten, welche sehr dünn sind, dem Drucke nachgeben und verbogen werden, löthet man an den Kanten eine Bleiplatte von $1/2$ Zoll Stärke an und durchbohrt diese mit einer Anzahl kleiner Löcher, um der Luft und der Flüssigkeit einen Weg zu lassen, auf dem sie auf die Musterplatte gelangen können. An den Kanten der oberen Platte ist ein Rand von Blei angelöthet, welcher ein Becken bildet, in dem die Flüssigkeit, durch welche das Zeug passirt werden soll, enthalten ist. Eine so vorgerichtete Bleiplatte ist in Fig. 644 gezeichnet.

Fig. 644.



Die Vorbereitung und das Graviren der Platten ist sehr einfach. Nachdem sie ausgehämmert sind, werden sie in eine völlig horizontale Lage gebracht und dann das Papier, auf welchem die Zeichnung befindlich ist, darauf geklebt. Die Umrisse der Figur werden mit dem Grabstichel durch das Papier auf die Platte übertragen. Die übrigen Theile der Zeichnung werden ausgearbeitet, indem man alles Blei, welches innerhalb der Conturen der Zeichnung befindlich ist, herausschlägt. Da die zweite Platte der ersten mit mathematischer Genauigkeit entsprechen muß, so bedeckt man die fertige Platte auf der einen Seite mit Druckerschwärze und läßt beide zusammen durch eine Presse gehen. Man erhält so eine genaue Copie des Musters auf der zweiten Platte und braucht dieses dann ebenfalls nur auszuarbeiten.

mm sind hervorspringende Kanten, in welche 3 bis 4 Zoll tiefe Löcher gebohrt sind; im unteren Rahmen sind eiserne Bolzen angebracht, welche in diese Löcher eingreifen, um den Parallelismus der Platten zu erhalten, während sie zusammengepreßt werden.

hh sind Walzen, mittelst deren die Stoffe, wenn sie die Presse verlassen haben, in den Trog *G* gelangen; dieser wird durch den Hahn *z* mit Wasser gefüllt.

ii sind Röhren, durch welche die Flüssigkeiten und das Wasser fortgeleitet werden, nachdem sie durch die Stoffe gegangen sind.

Wenn man eine Operation mit dieser Maschine anfangen will, so werden, wie wir schon angeführt haben, 14 Stücke Zeug auf das Sorgfältigste auf der unteren Platte gefaltet. Nachdem dies geschehen ist, wird der Preßtisch *D*, auf welchem die Stoffe liegen, plötzlich gegen *C* gehoben; eine zweite Bewegung der Maschine giebt den Stoffen den erforderlichen Druck; indem man dann den Hahn *C* öffnet, gelangen die Flüssigkeiten, welche hindurchgehen sollen, aus der Cisterne *H* in das obere Reservoir. Die Bewegung der Maschine wird durch hydraulische Pressen, welche in einem anderen Raume befindlich sind, bewirkt. Man öffnet zuerst die Hähne *aa*, um die Luft entweichen zu lassen, und dann den Hahn *c*, durch den die Flüssigkeit aus der Cisterne durch die Oeffnung der Bleiplatten in die Zeuge gelangt. Wenn diese Theile mit Flüssigkeit gefüllt sind, so schließt man die Hähne *aa* und *c*, öffnet den Hahn *b*, durch

welchen comprimirte Luft in den oberen Theil des Apparats gelangt, die dann die verschiedenen Flüssigkeiten durch die Zeuge preßt, bis sie endlich durch die Röhre *ii* abfließen.

Auf ganz dieselbe Weise kann man verschiedene Flüssigkeiten durch die Zeuge passiren lassen, die dann entweder zum Bleichen, zum Färben oder zum Waschen der Stoffe dienen. Sollte der Luftdruck im oberen Theile nicht ausreichen, so vermehrt man ihn, indem man die Luftpumpen eine Zeit lang in Bewegung setzt. Sobald die Flüssigkeit ihren Zweck erfüllt hat und die Stoffe auf dieselbe Weise mit Wasser gewaschen sind, vollendet man die Reinigung, indem man die Presse öffnet und die Stoffe sofort in den Trog, welcher unmittelbar vor der Maschine befindlich ist, fallen läßt.

Wir haben oben angeführt, daß die einzige Substanz, welche man außer dem Chlor als Enlevage für vegetabilische Farbstoffe gebraucht, die Chromsäure sei, und daß man diese gewöhnlich beim Indigo anwendet. Die Chromsäure kann jedoch eben so wenig wie das Chlor direct angewandt werden und war daher für diesen Zweck werthlos, bis das folgende Verfahren im Jahre 1826 von Mercer erfunden wurde. Diese Erfindung wird gewöhnlich Thompson in Clitheroe zugeschrieben, Muspratt behauptet aber den Beweis liefern zu können, daß das Verfahren wirklich zuerst von Mercer ausgeführt worden ist.

Nachdem das Zeug auf die gewöhnliche Weise mit Indigo gefärbt ist, klotzt man es in einer Lösung von rothem chromsaurem Kali, welche auf 10 Pfd. Wasser ungefähr 8 Unzen dieses Salzes enthält. Diese Operation, wie alle folgenden, müssen bei gedämpftem Licht vorgenommen werden, denn die Schönheit der Farben würde durch directes Sonnenlicht zerstört werden. Die Stoffe werden manchmal im Schatten bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; Persoz empfiehlt dagegen ein sehr rasches Austrocknen im geheizten Dunkelraume. Das Zeug wird dann mit einer Aetzbeize, welche Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure und manchmal Salzsäure enthält, gedruckt. Persoz giebt für den Walzendruck folgende Aetzbeize an: Man löse 2 Pfd. Oxalsäure in Wasser auf, füge $7\frac{1}{2}$ Pfd. geröstete Stärke, $12\frac{1}{2}$ Pfd. schwefelsaures Blei und $1\frac{1}{4}$ Pfd. Schwefelsäure hinzu und vermische das Ganze. Wenn das Zeug mit dieser Aetzbeize bedruckt ist, haspelt man es sofort durch ein Kreidebad, wäscht es im Waschrade, passirt durch ein schwaches Säurebad und spült endlich in reinem Wasser.

Sobald die Aetzbeize auf das Zeug gebracht ist, wird die Farbe des Indigos zerstört, indem die Säuren der Aetzbeizen sich mit dem Kali vereinigen und die Chromsäure in Freiheit setzen. Diese oxydirt und zerstört den Farbstoff in demselben Momente, wo sie aus ihrer Verbindung ausgeschieden wird.

Man kann leicht nach diesem Verfahren statt des weißen Musters ein gelbes auf blauem Grunde darstellen, man braucht dann nur die saure Aetzbeize mit einem löslichen Bleisalz zu vermischen; dieses bildet an allen Stellen, wo es mit dem Chromgrunde in Berührung kommt, eine Zeichnung in Chromgelb, während der Indigo an derselben Stelle zerstört wird. Dieses Verhalten erscheint auf den ersten Anblick eigenthümlich, da die Aetzbeize für weiße Muster eine so große Menge von Bleisalz enthält; das letztere dient aber, da es unlöslich ist und nicht in die Faser eindringen kann, nur als Verdickungsmittel und wirkt eben so, wie der Pfeifenthon bei anderen Operationen, während die löslichen Bleisalze in die Fasern eindringen, dort ihre Säure mit dem chromsauren Kali austauschen und so befestigt werden.

2) Aetzbeizen zur Entfernung der gewöhnlichen Beizen. Statt zu warten, bis die Stoffe gebeizt und gefärbt sind, und dann eine Substanz aufzudrucken, welche im Stande ist, sowohl den Farbstoff zu zerstören, als die Beize fortzunehmen, ist es in manchen Fällen einfacher, die Aetzbeize gleich auf die Beize zu drucken und die Stoffe dann durch das Farbbad zu nehmen; sie werden dadurch nur an den Stellen Farbstoff absorbiren, wo sie nicht mit der Aetzbeize in Berührung gekommen sind. Manche Schriftsteller nennen dieses Verfahren ausschließlich den Aetzbeizendruck, während sie die Anwendung des Chlors und der Chromsäure als Enlevagedruck bezeichnen. Diese Unterscheidung scheint aber wohl nicht begründet zu sein; wir haben es daher vorgezogen, eine andere Classification eintreten zu lassen.

Die Substanzen, welche man als Aetzbeizen für diese Zwecke anwendet, müssen die Eigenschaften haben, sich mit Thonerde und Metalloxyden zu verbinden, und zwar so, daß die Verbindungen selbst keinen Farbstoff annehmen können. Die drei organischen Säuren, die Weinsäure, Citronensäure und die Kleesäure, werden am häufigsten gebraucht. Manche unorganische Säuren, wie die Salpetersäure, die Schwefelsäure und die Salzsäure, würden noch kräftiger wirken, sie würden aber auch leicht das Zeug angreifen und die Faser zerstören. Man bedient sich namentlich der Aetzbeizen, um weiße oder farbige Muster auf Krapp- oder Blauholzgrund darzustellen, indem die Eisen- und Thonerdebeizen durch die Säuren abgeworfen werden. Statt der reinen Citronensäure nimmt man jedoch gewöhnlich den Citronensaft. Um die Beize von einem Stücke Zeug, welches mit essigsaurer Thonerde von 1,035 spec. Gew. oder mit essigsaurem Eisen von 1,01 spec. Gew. getränkt ist, zu entfernen, gebraucht man folgende Aetzbeize: 10 Pfd. Citronensaft von 1,03 spec. Gew., $3\frac{1}{2}$ Unzen Oxalsäure und 4 Unzen Weinsäure. Wenn diese Mischung mittelst des Blocks aufgetragen werden soll, so verdickt man sie mit Pfeifenthon und Gummi; soll sie aber mit der Walze gedruckt werden, so verdickt man sie mit Leiocom. Zu einer Beize, welche die letzten beiden Säuren enthält, fügt man stets eine gewisse Menge Syrup, um die Krystallisation der Säuren zu verhüten.

Um ein weißes Muster auf schwarzem Grunde durch die Entfernung der Beize zu erhalten, behandle man das Zeug auf folgende Weise:

a) Man klotze oder drucke den Kattun mit einer Mischung von Eisenbeize von 1,03 spec. Gew. und Rothbeize von 1,04 spec. Gew., verdicke mit Stärke oder Leiocom.

b) Man trockne rasch, lüfte und drucke eine Aetzbeize aus Weinsäure, Schwefelsäure und Citronensaft auf, welche mit Leiocom verdickt ist.

c) Man passire das Zeug durch ein warmes Kreidebad.

d) Man färbe in einem Blauholzabsud, der mit etwas Kleie und Koth vermischt ist.

e) Man wasche, schöne die weißen Stellen im Kleienbade, wasche und trockne.

3) Aetzbeizen für mineralische Farbstoffe. Die mineralischen Farbstoffe werden auf dieselbe Weise entfernt wie die Beizen; man gebraucht dazu meistens die organischen Säuren. Um z. B. ein weißes Muster auf einem Grunde von Eisenrostfarbe zu erhalten, druckt man eine Mischung von Weinsäure und Oxalsäure mit Citronensaft, welche mit Pfeifenthon oder Porzellanthon und Gummi verdickt ist, auf das Zeug. Die Basis der Rostfarbe ist das Eisenoxyd, welches durch die Säuren gelöst wird; die Stelle, wo es früher befindlich war, erscheint dann vollkommen weiß. Dieses Beispiel zeigt die große Analogie, welche zwischen dem Aetzbeizendruck für Beizen und dem für mineralische Farbstoffe herrscht, denn die beste Methode, das Eisen zu entfernen, besteht darin, daß man die Säure aufdruckt, sobald das Zeug in der Eisenlösung geklotzt ist und ehe man es durch die alkalische Lösung nimmt, welche das Eisenoxyd befestigen soll und welche daher dem Farbbade entspricht.

Um ein weißes Muster auf einem Grunde von Berlinerblau darzustellen, bedruckt man das Zeug mit einer Aetzbeize, welche ein ätzendes Alkali enthält, und passirt die Stoffe nachher durch ein schwaches Säurebad. In diesem Falle wird das Berlinerblau zuerst zersetzt und liefert dabei Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium; das letztere wird durch Waschen mit Wasser entfernt, das Eisenoxyd im Säurebade aufgenommen.

Man erhält eine schöne Aetzbeize, welche an der Stelle, wo sie aufgetragen ist, ein Muster von Chromgelb zurückläßt, indem man Bleioxyd — Glätte — in weinsaurem Kalinatron — Seignettesalz — löst und diese mit Traganthschleim verdickt. Nach dem Drucke lüfte man die Stoffe und passire sie dann durch eine Lösung von chromsaurem Kali, welche etwas Essigsäure enthält.

Man kann indessen jede Substanz als Aetzbeize gebrauchen, welche die Eigenschaft hat, mit den Mineralfarben solche Verbindungen zu bilden, welche entweder farblos sind oder doch leicht abgewaschen werden können. Die Auswahl der Aetzbeizen für Metallfarben, deren Zusammensetzung man kennt, ist daher nur eine chemische Aufgabe. Man kann so z. B. ein weißes Muster auf einem Grunde von Manganbister darstellen, indem man das Zeug einfach mit einer schwach sauren Lösung von Zinnsalz, welche $1\frac{1}{2}$ bis 2 Pfd. von dem Salz und 1 Pfd. Stärke auf 10 Pfd. Flüssigkeit enthält, druckt. Der braune Farbstoff besteht aus Mangansuperoxyd, welches durch das Zinnchlorür und die Salzsäure zersetzt wird, indem sich Manganchlorür, Zinnchlorid und Wasser bildet, nach folgender Gleichung:

$$MnO_2 + SnCl + 2HCl = SnCl_2 + MnCl + 2HO.$$

Die neue Manganverbindung und das Zinnchlorid werden beide leicht vom Wasser entfernt. Wendet man eine neutrale Lösung des Zinnsalzes an, so findet eine ähnliche Zersetzung Statt; es entsteht dann Manganchlorür und Zinnoxyd, das letztere verbindet sich sofort mit der Faser und kann als Beize für Blauholz und Quercitron dienen, wenn man die weißen Stellen, welche durch die Aetzbeize gebildet sind, später ausfärben will. Man kann auch mit dem Zinnsalz mehrere andere Beizen und Farbstoffe verbinden, um farbige Muster auf Bistergrund darzustellen. Wenn man z. B. eine Zeichnung in weißen, blauen und gelben Farben auf dem braunen Grunde ausführen will, so bedruckt man das Zeug zuerst mit Zinnsalz für die weißen Farben, dann mit einer Mischung von Gelbbeerenextract, Alaun und Zinnsalz für Gelb und mit einer Mischung von Zinnsalz, Blutlaugensalz, salpetersaurer Eisenbeize, Salzsäure und Leiocom für Blau, wobei man jedoch natürlich eben so viele verschiedene Holzstöcke oder Walzen anwendet, als man Farben aufträgt.

Das Zinnsalz mit Weinsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure vermischt, dient als Aetzbeize für Chromgelb und Chromorange.

Fayencedruck. Vor Mercer's Erfindung der Anwendung der Chromsäure als Aetzbeize stellte man die weißen oder hellblauen Figuren auf indigblauem Grunde entweder mittelst der Reservagen oder durch den Fayencedruck dar. Dieses Verfahren ist eine interessante Anwendung des topischen Drucks, welches aber nur mit Indigo ausgeführt werden kann und wodurch man ein Muster erhält, welches theils aus weißen und theils aus verschiedenen blauen Figuren besteht. Es hat die Eigenthümlichkeit, daß man das unlösliche Indigblau auf die Faser druckt und die Lösung und Befestigung desselben auf und in der Faser selbst vornimmt, während bei der Küpenfärberei das Indigblau zuerst in lösliches Indigweiß verwandelt wird, ehe man die Stoffe hineinbringt. Die Hauptschwierigkeit dieses Processes besteht darin, daß die verschiedenen blauen Nüancen gerade an den Stellen befestigt werden, wo sie zum Vorschein kommen sollen, ohne sich gegenseitig zu vermischen, in einander überzugehen und die weißen Stellen zu bedecken.

Dieses Verfahren ist durchaus nicht neu. Es scheint im Gegentheil schon in den ersten Perioden des Kattundrucks angewandt worden zu sein, weit früher, als man sich irgend eine bestimmte Erklärung für die dabei stattfindenden Vorgänge machen konnte. Persoz führt an, er besitze mehrere Muster, welche auf diese Weise dargestellt und die über hundert Jahre alt seien. Vor dem Jahre 1780 druckte man die Stoffe aber nie mit mehr als einer blauen Farbe. Derselbe bemerkt mit Recht, daß es jedenfalls eine kühne Idee von dem Manne gewesen sei, welcher den Gedanken faßte, den Indigo mit dem Stoffe zu vereinen, indem er ihn in Gegenwart einer Flüssigkeit löslich machte und dabei nicht fürchtete, daß er durch dasselbe Mittel weggewaschen werden würde, wenn der Erfinder nicht Kenntnisse besaß, die in dem Zeitalter, in welchem er lebte, durchaus nicht zu erwarten waren. Denn Jeder, der den Versuch nicht praktisch ausgeführt hat, muß annehmen, daß die Flüssigkeit die Farbe in dem Augenblicke, in welchem sie löslich wird, so weit verdünnen würde, daß die Ausführung einer Zeichnung völlig unmöglich sei.

Die Ausführung dieses Processes geschieht folgendermaßen: Der Indigo wird zuerst gemahlen und dann mit

den übrigen Substanzen in folgenden Verhältnissen vermischt:

16 Pfd. Indigo,
4 „ Operment,
22 „ Eisenvitriol,
100 „ Gummiwasser.

Man fügt nicht die ganze Menge des Wassers auf einmal hinzu. Der Indigo, das Operment und der Eisenvitriol werden in der Indigomühle drei Tage gemahlen und dabei allmälig immer mehr Wasser hinzugesetzt. Die Substanz wird dann aus der Mühle genommen, diese mit Wasser nachgespült und endlich wird der Rest des Wassers mit der erforderlichen Menge des Gummischleims hinzugefügt. Die verschiedenen blauen Nüancen werden dargestellt, indem man diese Mischung mit verschiedenen Mengen von Wasser oder Gummiwasser versetzt. Es ist klar, daß ein bloßer Zusatz von Gummi, wenn die Quantität des Wassers sonst dieselbe bleibt, die Tiefe der Schattirung nicht ändert, sondern bloß die Dickflüssigkeit oder die Consistenz der Farbe vermehrt. Wenn man daher die oben angeführte Mischung als Norm betrachtet und diese in nachstehender Tabelle als Nr. 1 bezeichnet, so deuten die übrigen Nummern die helleren Schattirungen an, welche man erhält, wenn man die Normalflüssigkeit in folgenden Verhältnissen mit Wasser verdünnt:

Nummer der Schattirung.	Quantität der Normalflüssigkeit in Volumtheilen.	Quantität des Wassers oder Schleims in Volumth.
Nr. 1	1	0
„ 2	11	1
„ 3	10	2
„ 4	8	4
„ 5	6	6
„ 6	4	8
„ 7	2	12
„ 8	2	12
„ 9	2	14
„ 10	2	16
„ 11	2	18
„ 12	2	20

Diese Tabelle wurde von Thillaye construirt; sie giebt dem Drucker das richtige Verhältniß, in welchem er die Normallösung, die eine fast schwarze Farbe giebt, mit Wasser vermischen müsse, um eine der zwölf Schattirungen zu erhalten.

Für ein Muster, welches im Fayencedruck mit einer, zwei, drei oder einer beliebigen Menge Schattirungen ausgeführt werden soll, wählt man zuerst die richtigen Farben, vermischt sie mit Wasser, verdickt sie und druckt dann jede mit einem eigenen Block oder einer eigenen Walze auf. Wenn man eine einfache blaue Farbe in punktirter Zeichnung auftragen will, so wählt man dazu gewöhnlich den Handblock, in den das Muster mit Drahtstiften eingeschlagen ist — die Stippelform — und druckt mit diesem die Farbe Nr. 5, welche mit Stärke verdickt ist. Für den Walzendruck nimmt man Nr. 4 und verdickt sie mit Gummi. Um zwei verschiedene blaue Farben mit dem Blocke aufzutragen, wählt man Nr. 4, verdickt diese mit Stärke, und Nr. 9, welche man mit Gummi anwendet. Um drei blaue Nüancen mit dem Blocke zu drucken, nimmt man Nr. 5 mit Stärke, Nr. 7 mit Stärke und Nr. 10 mit Gummi.

Nach dem Drucken werden die Stoffe zwei oder drei Tage lang in einem mäßig geheizten Raume aufgehängt und dann in gewisser Reihenfolge in drei Küpen, welche man als die Kalk-, die Eisen- und die Sodaküpe unterscheiden kann, getaucht; die Küpen haben folgende Zusammensetzung:

Die Kalkküpe besteht aus 100 Pfd. gebranntem Kalk und 6000 Pfd. Wasser.

Die Eisenküpe ist eine Lösung von Eisenvitriol von 1,048 spec. Gew.

Die Sodaküpe ist eine Lösung von Aetznatron von 1,055 spec. Gew., sie ist aus krystallisirter Soda, gebranntem Kalk und der hinreichenden Menge Wasser hergestellt.

Die Stoffe werden in perpendiculärer Lage in einem viereckigen hölzernen Rahmen, der an einer Winde an der Decke des Raumes aufgehängt ist, ausgespannt. Die Küpen bestehen aus drei neben einander liegenden steinernen Kasten, die ganz in den Boden versenkt sind. Sie haben gewöhnlich eine Länge von 8 bis 9 Fuß, eine Tiefe von 4 Fuß und sind 3 Fuß breit. Der Rahmen mit dem Zeuge wird dann in folgender Ordnung in die Küpen eingetaucht, bleibt jedesmal 10 Minuten lang darin, wird dann aufgewunden und 5 Minuten der Luft ausgesetzt, um die Flüssigkeiten ablaufen zu lassen. Man bringt die Stoffe:

1) In die Kalkküpe,
2) in die Eisenküpe,
3) in die Kalkküpe,
4) in die Eisenküpe,
5) in die Sodaküpe,
6) in die Eisenküpe,
7) in die Kalkküpe,
8) in die Eisenküpe,
9) in die Kalkküpe,
10) in die Eisenküpe und
11) in die Sodaküpe.

Wenn man annimmt, daß die oben angegebenen Zeiten richtig befolgt sind, so wird die ganze Operation in ungefähr drei Stunden beendigt sein. Beim Eintauchen in die Kalkküpe giebt man dem Rahmen eine hin und her schwingende Bewegung. Nach der letzten Küpe taucht man die Stoffe, in dem Rahmen ausgespannt, in ein viertes Gefäß, welches verdünnte Schwefelsäure (besser verdünnte Salzsäure) von 1,025 spec. Gew. enthält. Dieses bezweckt, das Eisenoxyd, welches durch die verschiedenen Behandlungen mit Eisenvitriol und Kalk auf der Faser abgelagert ist, zu entfernen. Die Stoffe werden dann in fließendem Wasser gewaschen und endlich durch Eintauchen in ein schwach erwärmtes Säurebad geschönt, wonach sie zum zweiten Mal gewaschen werden. Manchmal befördert man die Reinigung des weißen Grundes dadurch, daß man die Stoffe bei einer Temperatur von 30° durch ein Seifenbad nimmt.

Nachdem wir so die verschiedenen Operationen und Bestandtheile der Bäder beschrieben haben, wollen wir die Theorie des Processes, welche bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft vollkommen erklärt werden kann, etwas näher betrachten. Das Zeug wird anfangs mit einem

Pigment bedruckt, welches aus unlöslichem Indigblau mit Schwefelarsen und schwefelsaurem Eisenoxydul besteht. Wenn man dieses in die erste Kalkküpe taucht, so wird ein Theil des Eisensalzes zersetzt, indem seine Schwefelsäure sich mit dem Kalk verbindet, während Eisenoxydul abgeschieden wird; dieses reducirt einen Theil des Indigos und macht ihn daher in Kalkwasser löslich. In diesem Zustande durchdringt er die Faser; wenn man ihn dann der Luft aussetzt, so absorbirt er Sauerstoff, wird unlöslich und ist dadurch in den Poren der Gewebe befestigt. Indem man den Kattun dann in die zweite Küpe taucht, welche schwefelsaures Eisenoxydul enthält, so bildet sich durch den Einfluß des Kalkwassers, welches in den Geweben bleibt, eine neue Schicht von Eisenoxydul; dieses reducirt wieder eine Partie des Indigos, der bei dem zweiten Eintauchen im Kalkbade löslich gemacht wird. Auf diese Weise wird der Indigo in kleinen Portionen nach und nach reducirt, löslich gemacht und durch die Luft wieder niedergeschlagen und befestigt, so daß man nach beendigter Operation die ganze Quantität des Indigos mit der Faser verbunden hat. Der Rahmen wird in der Kalkküpe fortwährend bewegt, um den unlöslichen schwefelsauren Kalk so viel wie möglich abzuschütteln; im Eisenbade hält man ihn aber ganz ruhig, um wo möglich keine Spur des Eisenoxyduls zu verlieren.

Man wird bemerken, daß bei der Erklärung dieses Processes, die, vom theoretischen Standpunkte betrachtet, vollkommen richtig ist, gar keine Rücksicht auf das Schwefelarsen genommen ist. Die Wirkung desselben ist auch nicht völlig zu begreifen, da es nur dann desoxydirend auf den Indigo wirkt, wenn es in Gegenwart von Alkalien oder in alkalischen Flüssigkeiten mit diesen gekocht wird. Dieses geschieht aber nicht. Parnell bemerkt, daß es namentlich angewendet werde, weil es die Dichtigkeit der Mischung vermehre und so verhindere, daß diese zu leicht durch die verschiedenen Flüssigkeiten abgewaschen werde. Persoz läßt das Operment in den verschiedenen Vorschriften, welche er für den Fayencedruck giebt, ganz weg. Es scheint auch, daß dieses ohne den geringsten Nachtheil geschehen kann. Persoz giebt für eine blaue Farbe für den Walzendruck folgende Vorschrift:

17½ Pfd. Indigo,
17½ „ Eisenvitriol,
55 „ Wasser, mit
33 „ arabischem Gummi vermischt.

Für den Handdruck giebt er folgende Vorschrift: Auf 10 Pfd. Wasser nehme man 2 Pfd. Honig, 11 Unzen gemahlenen Indigo, 11 Unzen Eisenvitriol und verdicke mit 1 Pfd. Stärke.

Die Mischung, welche zuerst angeführt war und auf welche Thillaye's Tafeln sich beziehen, weicht bedeutend von der ab, welche die englischen Drucker anwenden. Man gebraucht in England statt des Eisenvitriols gewöhnlich das essigsaure Eisen — Eisenbeize — und statt des arabischen Gummis Leiocom. Für diese Substanzen bildete Parnell folgende Mischung:

16 Pfd. gemahlener Indigo,
50—60 Pfd. Eisenbeize,
2 Pfd. Operment und
10 Pfd. Wasser, mit Leiocom (Röstgummi) verdickt.

In folgender Tabelle giebt er die verschiedenen Verhältnisse, in denen diese Mischung, welche auf 10 Pfd. Flüssigkeiten 1 Pfd. Indigo enthält, mit Wasser verdünnt werden kann, um 11 verschiedene Schattirungen zu geben:

Nummer.	Volumtheile der Normalflüssigkeit.	Volumtheile von Wasser und Gummischleim.
1	1	0
2	1	½
3	1	¾
4	1	1
5	1	2
6	1	3
7	1	5
8	1	7
9	1	9
10	1	12
11	1	16

Verbindung mehrerer Druckverfahren. Die sämmtlichen bis jetzt beschriebenen Methoden werden im Kattundruck angewandt, einige von ihnen lassen sich auch für wollene, seidene und gemischte Gewebe gebrauchen. Das Verfahren dagegen, welches wir als Mandarindruck bezeichnet haben, kann nur auf Wolle, Seide oder auch solchen Geweben, welche ganz aus thierischer Faser bestehen, benutzt werden. Ehe wir daher eine Beschreibung davon geben, wollen wir kurz die Abänderungen, welche die verschiedenen Operationen erleiden müssen, anführen, wenn man auf Wolle, Seide oder gemischte Gewebe drucken will. Ehe wir aber den Kattundruck verlassen, wollen wir noch einige Beispiele anführen, um zu zeigen, wie man die verschiedenen Operationen verbinden kann, um möglichst complicirte Zeichnungen auf weißem Grunde hervorzubringen.

Um z. B. ein Muster in schwarzer, rother, brauner, grüner und gelber Farbe auf weißem Grunde anzubringen, befolgt man folgenden Proceß, der eine Verbindung des Krappdrucks mit Tafel- und Dampffarben ist: — Man bedrucke das Zeug zuerst in der Dreifarbenmaschine auf folgende Weise: Mit der ersten Walze trage man Eisenbeize für Schwarz, mit der zweiten Walze die Rothbeize und mit der dritten Walze das Catechubraun auf. Das Zeug wird dann zwei Tage lang gelüftet, durch das Kothbad passirt und im Krappbade ausgefärbt. Nach dem Schönen und Trocknen druckt man die Farben für Dampfgrün und Dampfgelb mit dem Holzblock ein, dämpft, lüftet und wäscht.

Auf ähnliche Weise kann man auf weißem Grunde ein Muster in Schwarz, Braun, Lilla, Roth, Grün, Blau, Orange und Gelb bilden. Das Zeug wird in diesem Falle zuerst in der Vierfarbenmaschine gedruckt und zwar mit zwei verschiedenen Eisenbeizen, von denen die eine für Schwarz, die andere für Lilla bestimmt ist; mit Rothbeize für Roth und mit einer Mischung von Roth- und Eisenbeize für Braun. Nachdem das Zeug gelüftet, durch das Koth- und Krappbad passirt und auf die gewöhnliche Weise geschönt ist, werden die Farben für das Dampfblau und das Dampfgelb mit dem Block eingedruckt und dann gedämpft. Um die Orangefarbe darzustellen, druckt man das Dampfgelb auf gewisse Partien des rothen Musters; das Grün entsteht durch Bedecken der blauen Farbe mit Gelb.

Nach der folgenden Methode erhält man ein Muster von Schwarz, Purpur, zwei verschiedenen rothen, zwei verschiedenen braunen Farben, Grün und Gelb auf weißem Grunde; dies ist ein Beispiel der Verbindung der Mineralfarben mit dem Krapp- und Dampfdruck. Das Zeug wird zuerst in der Vierfarbenmaschine mit Beize für Schwarz, Purpur und zwei rothe Nüancen bedruckt; es wird darauf gelüftet, durch das Kothbad genommen, im Krappbade ausgefärbt, geschönt und getrocknet. Man druckt dann entweder mit der Zweifarbenmaschine oder mit Holzblöcken zwei verschiedene Eisenbeizen, die mit Stärke oder Leiocom verdickt sind, ein, um die braunen Farben darzustellen, lüftet, spült in Kalkwasser, um die Rostfarbe zu entwickeln, wäscht und trocknet. Zuletzt druckt man mit Blöcken die Mischung für Dampfblau und Dampfgelb, dämpft, wäscht und trocknet.

Es ist klar, daß der Reservage- und Aetzbeizendruck mit in dieses Verfahren gezogen werden können, um dem Muster eine möglichst große Mannigfaltigkeit zu geben; man kann in einem und demselben Muster fast die sämmtlichen Methoden anwenden; durch ihre passende Vereinigung zeigt sich die Geschicklichkeit des Druckers, der stets neue und geschmackvolle Farbenspiele liefert.

Druck der Wolle, Seide und der gemischten Gewebe. Es kommt selten vor, daß leinene oder aus Baumwolle und Leinen gemischte Gewebe zu bedrucken sind; beide haben viel Aehnliches, beide sind vegetabilische Fasern, die sich gegen die meisten Farbstoffe gleich verhalten. Die bisher beschriebenen Methoden sind daher in den meisten Fällen auch hier anzuwenden. Arbeitet man aber mit Geweben, die aus thierischen Fasern bestehen, so treten ganz andere Umstände ein, da diese für die meisten Farben weit größere Affinitäten haben, als die vegetabilischen Stoffe. Man muß die Behandlung daher bedeutend abändern. Die thierische Faser verlangt, je nachdem man mit Wolle oder Seide zu thun hat, ein verschiedenes Verfahren; und daher muß man, wenn beide in den Geweben vermischt sind, mit diesen wieder auf andere Weise operiren, als wenn man mit jedem einzelnen der Stoffe zu thun hätte.

Der Krappdruck, welcher bei baumwollenen Stoffen so häufig angewandt wird, kann auf Geweben von thierischen Fasern nicht ausgeführt werden, da er ein Eintauchen der ganzen Zeuge in die Farbbrühe nöthig macht. Wir haben bei dem Kattundruck gesehen, daß man den Ueberschuß der Farbe von den Stellen, wo keine Beize befindlich ist, leicht abwaschen kann; bei der Wolle dagegen ist die Verwandtschaft der Fasern für die Farbe so groß, daß diese sich auf ungebeizten Stellen befestigt, so daß man den Grund nie wieder in seiner ursprünglichen Reinheit darstellen kann. Nur in einzelnen Fällen des Seidendrucks kann man das Krappfärben anwenden; es bietet aber auch hier viel Schwierigkeit und erfordert große Aufmerksamkeit. Auch die Mineralfarben sind mit Ausnahme des Berlinerblau beim Wollen- und Seidendruck ausgeschlossen; es bleibt daher für diese Stoffe fast nur die einzige Methode des Dämpfens über.

Bis vor kurzer Zeit war man beim Druck der seidenen, wollenen und gemischten Gewebe auf die Anwendung des Holzblocks beschränkt; aber die großen Vervollkommnungen, welche die Walzenmaschinen erlitten haben, haben den Gebrauch des Blockes sehr verringert. Man gebraucht für diese Gewebe auch sehr häufig die Pressenmaschine und die Perrotine. Man dämpft sie gewöhnlich in der Laterne, der Trommel oder der Kammer, weil die einzelnen Lagen der Stoffe sich nicht einander berühren dürfen, sondern ausgespannt der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt werden, während die Kattune auf den Cylinder gewunden und so, in vielfachen Schichten sich deckend, gedämpft werden. Wollte man dasselbe bei wollenen und seidenen Stoffen thun, so würde man die Muster verwischen und statt ihrer zahlreiche Flecken erhalten.

Nachdem wir so einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt haben, wollen wir zu den einzelnen Stoffen übergehen, die Verschiedenheiten der Methoden mit kurzen Worten ausführen und dabei zuerst die wollenen Stoffe, dann Mischung von Wolle und Baumwolle, darauf die seidenen Gewebe und darauf endlich solche, die theils aus Seide, theils aus Wolle bestehen, betrachten.

Druck der wollenen Stoffe. Die große Verwandtschaft, welche die Wollenfaser für die Farbstoffe hat und die daher den Krappdruck ausschließt, macht es unnöthig, die mineralische Grundbeize aufzutragen, welche bei baumwollenen Stoffen für den Dampfdruck gewöhnlich aus Zinnoxyd besteht. Man mischt irgend eine Beize, der Farbe entsprechend, in die Composition, wobei dann beim Dämpfen die Verbindung mit dem Farbstoffe stattfindet. Die Vorbereitung der Wolle, das Bleichen und Schwefeln erfordern die größte Aufmerksamkeit, da man, wenn dieses nicht richtig ausgeführt ist, nie gute Resultate erhalten wird. Sollten irgend welche Schwefelverbindungen zugegen geblieben sein, so machen diese beim Dämpfen Flecken und können so die ganzen Farben verderben. Wir verweisen daher den Drucker auf das Verfahren des Bleichens, welches wir angegeben haben. Chevreul hat auf das Bestimmteste nachgewiesen, daß die Flecken, welche man so oft in den wollenen Stoffen bemerkt, gewöhnlich von einer Schwefelverbindung von Kupfer oder Zinn herrühren, die durch gegenseitige Einwirkung des Schwefelgehalts der Wolle auf einen Bestandtheil der Beizen herrühren.

Die Eigenschaften der Thonerdebeizen, welche bei Dampffarben gebraucht werden, müssen ebenfalls in Betracht gezogen werden. Man gebraucht manchmal Alaun, manchmal essigsaure Thonerde. Für den Kattundruck stellt man die essigsaure Thonerde gewöhnlich durch Zersetzung des Alauns mit Bleizucker dar und erhält so, wie wir wissen, sehr gute Resultate. Für den Wollendruck ist diese Zersetzung aber nicht zulässig, denn man hat gefunden, daß die so dargestellte essigsaure Thonerde stets eine geringe Menge Blei enthalte. Dieses würde aber beim Dämpfen der Wolle sich mit dem Schwefelgehalt der letzteren verbinden und bräunliche Farben veranlassen. Man zersetzt den Alaun daher, wenn man ihn nicht direct anwenden kann, mit anderen essigsauren Salzen und wählt dazu entweder das essigsaure Ammoniak oder die entsprechende Kali- oder Natronverbindung. Persoz zieht das essigsaure Ammoniak in

allen Fällen vor, wo die Farbe die Einwirkung der Ammoniaksalze verträgt.

Der Hauptunterschied zwischen dem Wollen- und Kattundruck besteht in der Zusammensetzung der Farbenmischung. Die Wollenfaser widersteht der Einwirkung der Säuren weit besser, als die Baumwolle, man bringt daher in die Mischung der Dampffarben für wollene Gewebe einen großen Gehalt von freier Säure, da diese namentlich dazu beiträgt, den Farbenlack anfangs zu lösen und ihn dann zu befestigen, und da sie den Farben einen schönen Glanz ertheilt. Aus diesem Grunde vermischt man die Farben stets mit einer bedeutenden Menge Wein- und Oxalsäure; gleichviel, ob die Basis durch Zinncomposition, Zinnsalz oder Thonerdesalze gebildet werde. Selbst völlig unlösliche Substanzen, wie sehr fein zertheilte Kohle, haften manchmal an der Wolle und ertheilen dem Gewebe einen lebhaften Glanz. Die brillantesten Farben werden mit Zinnsalz, mit Oxal- oder Weinsäure vermischt, dargestellt.

Um die Zusammensetzung solcher Farbenmischungen zu zeigen, wollen wir hier einige Beispiele geben.

Die rothen Farben auf wollenen Stoffen werden sämmtlich mit Cochenille und Zinnpräparaten dargestellt. Ein schönes Mohnroth stellt man dar, indem man 10 Pfd. Cochenilleextract nimmt, welches 2½ Pfd. Cochenille entspricht, dieses wird in der Wärme mit 1¼ Pfd. Stärke verdickt und sobald die Flüssigkeit fast erkaltet ist, ½ Pfd. Oxalsäure und 1 Pfd. einer Composition hinzugefügt, die man darstellt, indem man 2 Th. Zinn mit 9 Th. Salzsäure übergießt und allmälig 5 Th. Salpetersäure hinzusetzt.

Persoz giebt folgende Vorschrift für ein schönes Roth: Man koche 5 Pfd. gestoßene Cochenille fünf Minuten lang mit 10 Pfd. Wasser; verdicke mit ½ Pfd. Stärke, löse in der Flüssigkeit 1 Pfd. Oxalsäure und 10 Unzen Gummi und füge, nachdem das Ganze erkaltet ist, 7 Unzen Zinnsalzlösung von 1,53 spec. Gew. hinzu.

Das Dampfgelb für Wolle wird eben so wie das für Baumwolle durch Abkochung von Gelbbeeren, Quercitron oder Wau mit Mischungen von Zinnoxyd und Thonerde gebildet. So nehme man für Orangegelb 10 Pfd. Gelbbeerenextract von 1,07 spec. Gew., verdicke mit 2 Pfd. Stärke und füge 10 Unzen Alaun, 8 Unzen Zinnsalz und 2½ Unzen Oxalsäure hinzu.

Man hat zwei verschiedene blaue Farben, die eine wird mit Indigcarmin, die andere mit Blutlaugensalz gebildet. Beide enthalten außer ihren Farbstoffen Thonerde, Oxalsäure und Weinsäure. Sehr häufig befestigt man das Berlinerblau auf Wolle durch Zersetzung des rothen Blutlaugensalzes mittelst Weinsäure unter Hinzufügung von Zinnpräparaten; es bildet sich dabei Ferridcyanwasserstoffsäure, die sich in Berlinerblau umwandelt, und dieses erhält seinen schönen Lüstre durch das Zinnoxyd; diese Farbe ist unter dem Namen Königsblau bekannt.

Um ein gutes Indigblau darzustellen, vertheile man 5 Unzen Indigcarmin in 10 Pfd. Wasser, verdicke mit 3½ Pfd. Gummi, füge 4 Unzen Alaun, 5 Unzen Oxalsäure und 3 Unzen Weinsäure hinzu.

Für Berlinerblau löse man in 10 Pfd. Wasser 12 Unzen Alaun und 1 Pfd. Oxalsäure; verdicke mit 7½ Pfd. Gummi, füge zu der lauwarmen Mischung ½ Pfd. Zinnsalz, 2½ Pfd. gelbes Blutlaugensalz und 12 Unzen salpetersaure Eisenbeize von 1,38 spec. Gew.

Weitere Beispiele von Druckfarben, wie sie besonders für den Handdruck in deutschen Druckfabriken auf Tuch, Merino, Flanell oder sogenannte Golgasse, Plüsch, Filz, Möbelstoffe u. dgl. verwendet werden, mögen noch in Folgendem gegeben werden:

1) Scharlach. 1 Pfd. Cochenille wird drei Mal hinter einander mit je 6 Pfd. weichem Wasser durch ungefähr 30 Minuten ausgekocht, die vereinigten Cochenilledecocte auf 6 Pfd. eingekocht, mit 1½ Pfd. Stärke verdickt, mit 3 Unzen Zinnsalz und 3 Unzen Kleesäure versetzt, kalt gerührt und gedruckt. Die bedruckten Zeuge werden durch einstündiges Dämpfen fixirt und gewaschen.

2) Ponceau. 6 Pfd. flüssiges Rothholzextract von 1,06 spec. Gew. werden mit ½ Pfd. Stärke verdickt, mit 1 Pfd. essigsaurer Thonerde von 1,05 spec. Gew. und ¼ Pfd. Zinncomposition gemischt, kalt gerührt und gedruckt.

3) Rosa. 3 Pfd. geröstete Stärke werden mit 10 Pfd. Wasser eingekocht, hierauf wird 1¼ bis 1½ Pfd. einer ammoniakalischen Cochenillelösung von 1,02 spec. Gew. zugerührt, ¼ Pfd. eisenfreier Alaun, ¼ Pfd. Zinncomposition und 1 Unze Weinsäure darin durch gelindes Erwärmen gelöst, die Flüssigkeit kalt gerührt und gedruckt; die trocknen Farben werden durch einstündiges Dämpfen fixirt.

4) Carmoisin. 4 Pfd. der gleichen ammoniakalischen Cochenillelösung von 1,02 spec. Gew. werden mit 1 Pfd. gerösteter Weizenstärke verdickt, die kalt gerührte Flüssigkeit mit ¼ Pfd. eisenfreiem Alaun, 1 Unze Zinnsalz und 1 Unze Potasche versetzt, gut verrührt und gedruckt. Die Farben werden durch einstündiges Dämpfen fixirt.

5) Gelb. 10 Pfd. flüssiges Quercitronextract von 1,06 spec. Gew. werden mit 1 Pfd. Stärke und 1 Pfd. gerösteter Weizenstärke verdickt, mit ¼ Pfd. eisenfreiem Alaun und 2 Unzen Zinnsalz versetzt, kalt gerührt und gedruckt. Nimmt man statt Quercitronextract Gelbholzextract, so erhält man echtere Farben, aber von geringerem Lüstre. Mischt man etwas von der früher erwähnten rothen Cochenillefarbe zu, so erhält man orangegelbe Nüancen; eine mit Stärke oder Leiocom passend verdickte Abkochung von Orlean in Boraxlösung liefert gleichfalls sehr schöne orangegelbe Muster.

6) Hellgrün. 10 Pfd. flüssiges Quercitronextract von 1,02 spec. Gew. werden mit 1 Pfd. gerösteter Weizenstärke verdickt, mit 2 Lth. Indigcarmin, 2 Lth. Zinnsalz und 16 Lth. Alaun versetzt, nach erfolgter Auflösung bei gelinder Wärme unter stetem Rühren mit Pikrinsäurelösung geschönt, die bereitet wird, indem man 1 Lth. krystallisirte Pikrinsäure in ½ Pfd. weichem Wasser löst, das man früher mit ½ Lth. englischer Schwefelsäure angesäuert hat; einstündiges Dämpfen fixirt die Farbe.

7) Dunkelgrün. 10 Pfd. flüssiges Gelbholzextract von 1,06 spec. Gew. werden mit 1 Pfd. gerösteter Weizenstärke verdickt, mit ½ Pfd. eisenfreiem Alaun, 1 Unze Zinnsalz und je nach der Nüance mit 1 bis 2 Un-

zen Indigcarmin versetzt, gut verrührt und gedruckt; einstündiges Dämpfen fixirt die Farbe.

8) Himmelblau. 10 Pfd. essigsaure Thonerdebeize von 1,04 spec. Gew. werden mit 2 Pfd. Gummi verdickt, mit 3 Lth. Weinsteinsäure, 3 Unzen Kleesäure und 3 bis 4 Unzen Indigcarmin gut verrührt und gedruckt; je weniger Indigcarmin man nimmt, desto heller fällt selbstverständlich die Farbe aus.

9) Ultramarinblau. 1 Pfd. Ultramarin wird mit 1 Pfd. heißem Wasser übergossen und gut abgerührt; hierauf allmälig 10 Pfd. Wasser zugesetzt und die aufgeschlämmte Farbe eine Stunde lang gekocht, mit 3 Pfd. gerösteter Weizenstärke verdickt, kalt gerührt und gedruckt oder nach dem Erkalten auf 60° mit 2 Pfd. Gummi verdickt, 1 Pfd. in lauem Wasser gut verrührtes Eiweiß zugesetzt und nunmehr gedruckt; durch das beim darauf folgenden Dämpfen gerinnende Eiweiß wird die Farbe viel fester fixirt als im vorigen Falle.

10) Bleu de France, Kornblumenblau. 1 Pfd. Ferridcyankalium oder rothes Blutlaugensalz wird in 5 Pfd. siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit $1/2$ Pfd. Pinksalz (Zinnsalmiak) versetzt, mit 3 Pfd. gerösteter Weizenstärke verdickt, kalt gerührt und gedruckt; nach dreitägiger Trocknung werden die Farben durch ein- bis zweistündige Dämpfung fixirt.

11) Violett. 10 Pfd. flüssiges Blauholzextract von 1,03 spec. Gew. werden mit 2 bis 3 Pfd. Gummi oder Stärke verdickt, mit $1/2$ Pfd. essigsaurer Thonerde und $1/2$ Pfd. Zinncomposition versetzt, kalt gerührt und gedruckt.

12) Granat. 10 Pfd. rothes Orseilleextract von 1,05 spec. Gew. werden mit $1\,1/2$ bis 2 Pfd. Stärke verdickt, mit $1/4$ Pfd. Salmiak und 1 Unze Indigcarmin versetzt, kalt gerührt und gedruckt; die trockne Farbe wird durch einstündiges Dämpfen fixirt.

Mortdoré, Rothbraun. 10 Pfd. Orseilleextract von 1,05 spec. Gew. werden mit 1 bis 3 Pfd. Rothholzextract von 1,06 spec. Gew. gemischt, mit 3 Pfd. Stärke oder 2 Pfd. Senegalgummi verdickt, mit 3 Pfd. essigsaurer Thonerdebeize von 1,04 spec. Gew. versetzt und durch veränderliche Zusätze eines flüssigen Blauholzextractes von 1,03 spec. Gew. nüancirt, kalt gerührt und gedruckt.

13) Gelbbraun. 10 Pfd. flüssiges Quercitronextract von 1,04 spec. Gew. werden mit 2 Pfd. Rothholzextract von 1,06 spec. Gew. vermischt, mit 3 Pfd. Stärke verdickt, mit 1 Pfd. essigsaurer Thonerdebeize von 1,04 spec. Gew. und 2 Unzen Zinnsalz versetzt, kalt gerührt und gedruckt.

14) Dunkelbraun. 6 Pfd. Orseilleextract von 1,05 spec. Gew. werden mit 4 Pfd. Blauholzextract von 1,02 spec. Gew. gemischt, mit 3 Pfd. Stärke verdickt, mit $1/4$ Pfd. Kupfervitriol und $1/2$ Pfd. Alaun versetzt, kalt gerührt und gedruckt; die trocknen Farben werden durch einstündiges Dämpfen fixirt.

15) Schwarz. 8 Pfd. Blauholzextract von 1,04 spec. Gew. werden mit 2 Pfd. Galläpfelbrühe von 1,04 spec. Gew. vermischt, mit 3 Pfd. Stärke verdickt, mit 8 Unzen salpetersaurer Eisenbeize von 1,04 spec. Gew. und 4 Unzen Indigcarmin gut gemischt, kalt gerührt und gedruckt; die trocknen Farben werden durch einstündiges Dämpfen fixirt.

16) Modefarben. a) Silbergrau. 1 Pfd. flüssiges Blauholzextract von 1,03 spec. Gew. wird mit 10 Pfd. Wasser verdünnt, mit 2 Pfd. Senegalgummi verdickt, mit 1 Pfd. holzessigsaurer Eisenbeize, 2 Unzen Eisenvitriol und 4 Unzen Alaun versetzt, gut gemischt, kalt gerührt und gedruckt.

b) Chamois. 2 Pfd. Quercitronextract mit 10 Pfd. Wasser verdünnt, mit 3 Pfd. Stärke verdickt, mit $1/4$ Pfd. Zinncomposition und 2 Unzen Kleesäure versetzt, mit 1 bis 3 Unzen Cochenilledecoct nüancirt, kalt gerührt und gedruckt.

c) Röthlichgrau. 10 Pfd. Wasser werden mit 3 Pfd. Stärke verdickt, 1 Pfd. Garancinextract und 1 Pfd. Galläpfelbrühe von 1,04 spec. Gew. zugemischt, das Gemisch mit 2 Pfd. essigsaurer Thonerdebeize von 1,04 spec. Gew. und 2 Unzen salpetersaurer Eisenbeize versetzt, kalt gerührt und gedruckt.

d) Grünlichgrau. 10 Pfd. Wasser werden mit 3 Pfd. Stärke verdickt, 1 Pfd. Gelbholzextract von 1,06 spec. Gew. und 1 Pfd. Galläpfelbrühe von 1,04 spec. Gew. zugemischt, 1 bis 2 Quentchen Indigcarmin gut in der Masse verrührt, 2 Pfd. essigsaure Thonerdebeize und 2 Pfd. essigsaure Eisenbeize von je 1,04 spec. Gew. zugesetzt, kalt gerührt und gedruckt; die völlig getrockneten Farben werden durch einstündiges Dämpfen fixirt und die bedruckten Zeuge hierauf gedruckt, gewaschen und gepreßt.

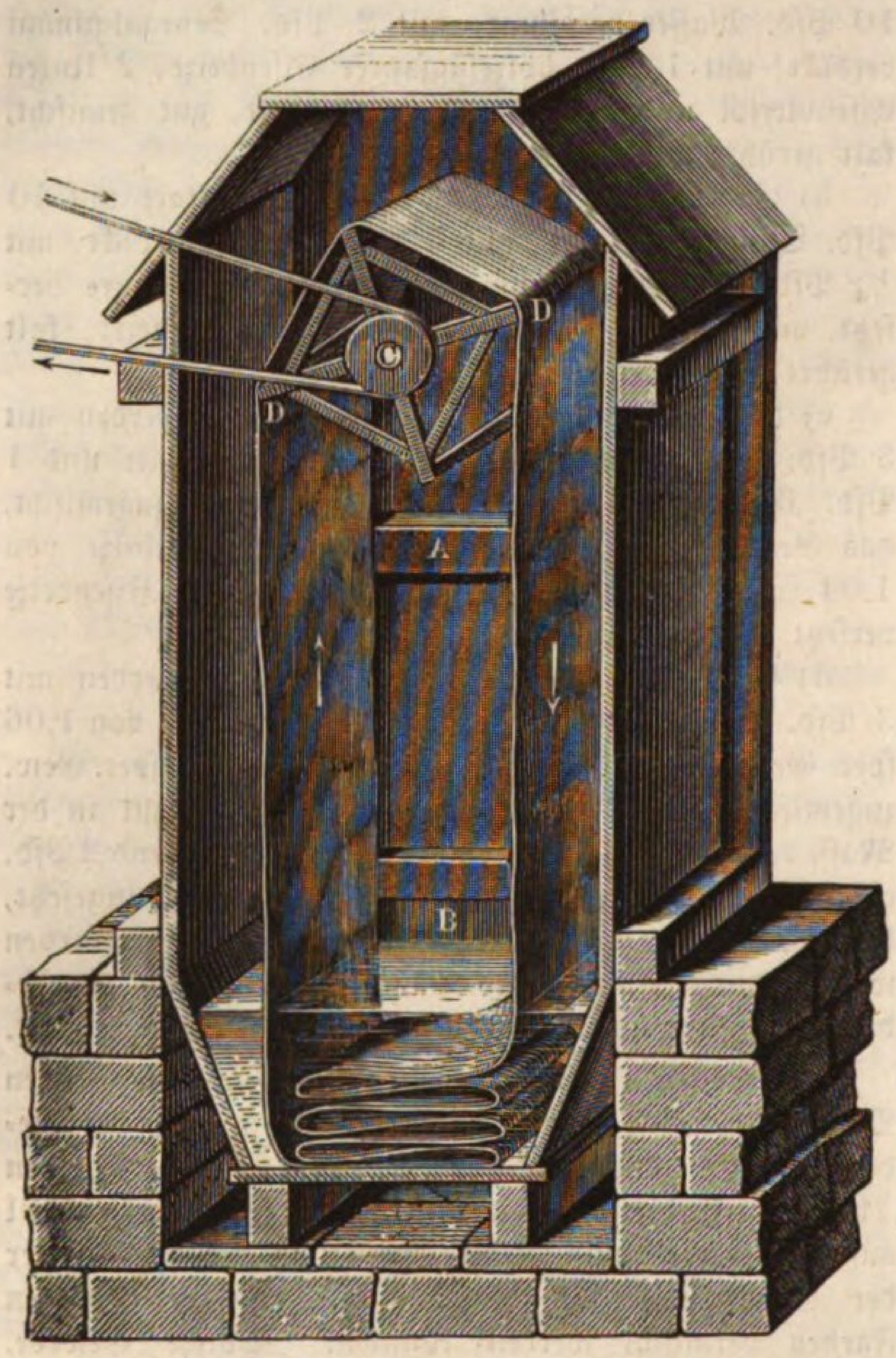
Die wollenen Stoffe, welche mit sehr complicirten Mustern bedruckt sind, werden häufig in zwei verschiedenen Operationen gedämpft, indem man erst einen Theil der Farben befestigt und dann den anderen Theil aufdruckt, weil sonst leicht durch eine zu lange Dauer der Einwirkung des Wasserdampfes die verschiedenen Farben vermischt werden könnten. Solche Gewebe, welche große Muster, in denen die Farben scharf von einander getrennt sind, haben, werden dagegen in einer Operation gedämpft, indem man sie 40 bis 50 Minuten lang in den Apparat bringt.

Das Waschen und Trocknen der wollenen Stoffe nach dem Drucken und Dämpfen erfordert ebenfalls einige Beachtung. Die gewöhnlichen Waschmaschinen weichen die Gewebe zu sehr ein und erschweren das Austrocknen. Es ist am besten, die Stoffe durch ein Bad zu nehmen, welches mit einer Haspel, wie das gewöhnliche Farbbad, versehen ist und in welchem die Stoffe in sehr rasche Bewegung gesetzt werden können. Diese Einrichtung ist in Fig. 645 dargestellt.

A ist ein hölzernes Gerüst, welches die Achse *C* der Haspel *D* trägt; die letztere wird durch eine Riemenscheibe mit der Dampfmaschine verbunden und dadurch in rasche Umdrehung versetzt; *B* ist ein mit Wasser gefüllter Trog oder besser ein durchlöchertes Gefäß, welches in fließendem Wasser steht. Die Stoffe werden zusammengeheftet, so daß sie ein endloses Gewebe bilden, und dann über die Haspel geschlungen. Die Seitenwände des Apparats sind geschlossen; das Wasser, welches durch die rasche Bewegung umhergeschleudert wird, wird dann von den Wänden zurückgeworfen und befördert so das Waschen. Der größte Theil des Wassers wird

darauf in der Centrifugalmaschine entfernt und die Gewebe, in Rahmen ausgespannt, getrocknet.

Fig. 645.



Druck der aus Wolle und Baumwolle gemischten Gewebe. Dieser Druck bietet größere Schwierigkeiten, als der jeder der beiden Stoffe, aus welchen die Mischung besteht. Dieses ist leicht begreiflich, wenn man bedenkt, daß die Farben, welche für Baumwolle geeignet sind, nicht für Wolle passen und daß die Farben für den Wolldruck weit mehr Säuren enthalten, als die Baumwolle vertragen kann. Es giebt auch manche Farben, welche leicht auf der Wolle befestigt werden, aber die sehr schwer auf Baumwolle haften. Die größere Verwandtschaft der Wollfaser für die Farbstoffe, welcher die der Baumwolle nicht gleich kommt, wird im Allgemeinen eine ungleiche Färbung der beiden Fäden veranlassen; die Geschicklichkeit des Druckers muß dieses verhindern. Der Indigcarmin liefert ein gutes Beispiel einer Farbe, die, wenn sie auf gemischte Gewebe gedruckt wird, den wollenen Theilen derselben eine kräftige Färbung ertheilt, während sie sich kaum mit der Baumwolle verbindet. Die Methode, welche man anwendet, um diesem Uebelstande abzuhelfen, wird zugleich zeigen, wie man die Operationen in den meisten Fällen einrichtet. Sie besteht darin, daß man dem Indigblau, welches sich mit der Wolle verbinden soll, eine passende Menge Dampfblau beimischt, welches sich auf der Baumwolle niederschlägt. Man stellt dieses dar, indem man gelbes und rothes Blutlaugensalz mit Weinsäure, Oralsäure oder Schwefelsäure und Alaun mischt. In einer besonderen Art von Modestoffen färbt man bloß die wollenen Fäden und bleicht die baumwollenen nachher wieder vollständig, indem man die gefärbten Gewebe durch eine schwache Lösung von Bleichkalk passirt.

Es ist schon angeführt, daß die baumwollenen Stoffe für den Dampfdruck durch eine Grundbeize präparirt werden und daß dieses für wollene Stoffe nicht erforderlich sei. Die gemischten Gewebe müssen aber wegen der Baumwolle, die sie enthalten, stets so behandelt werden, da die Baumwolle dadurch mehr geeignet wird, die Farbstoffe anzunehmen. Sie müssen auch vollkommen gebleicht sein, ehe sie in die Beize kommen, da sonst die weißen Stellen nie schön und rein sein werden. Die gewöhnliche Vorbereitung, der man die Stoffe unterwirft, besteht darin, daß man sie um Leitwalzen durch eine Lösung von Bleichkalk, welche mit etwas Salzsäure angesäuert ist, passiren läßt. Man läßt die Wolle dabei so viel Chlor aufnehmen, als sie vertragen kann, ohne angegriffen oder braun gefärbt zu werden. Die Gewebe werden dann mit zinnsaurem Natron getränkt und durch ein schwaches Säurebad passirt, um das Zinnoxyd zu fixiren. Das Gelingen der Arbeit hängt namentlich von der Ausführung dieser Operation ab.

Das Dämpfen wird auf dieselbe Weise wie bei den Wollstoffen ausgeführt, aber gewöhnlich in der Kammer vorgenommen. Es erfordert nicht so lange Zeit, wie bei den wollenen Geweben. Es ist nicht möglich, bestimmte Vorschriften dafür zu geben, da die Dauer der Operation sich danach richten muß, auf welche Weise man den Dampf zuleitet, wie groß die Kammer ist und wie viel Säure die Mischung enthält. Bei einem großen Säuregehalt, wie bei den Farben, welche sich am besten für wollene Gewebe eignen, leiden die baumwollenen Fäden sehr, wenn man sie lange Zeit dem Einflusse des Dampfes aussetzt.

Folgende Vorschrift ist von Persoz für Amaranthfarbe gegeben: Man koche $2\frac{1}{2}$ Pfd. gepulverte ammoniakalische Cochenille in 10 Pfd. Wasser; verdicke mit 2 Pfd. 13 Unzen Senegalgummi, füge $\frac{1}{2}$ Pfd. Alaun und 2 Pfd. Zinncomposition von 1,625 spec. Gew. hinzu. Diese Farbe eignet sich auch für den Walzendruck auf Wolle.

Für ein Türkischgelb nehme man eine Abkochung von 3 Pfd. Gelbbeeren, 10 Pfd. Wasser, verdicke mit 4 Pfd. Stärke, koche und füge 1 Pfd. Zinnsalz hinzu.

Für Dunkelblau löse man in 10 Pfd. Wasser $2\frac{1}{2}$ Pfd. gelbes Blutlaugensalz und füge, wenn die Lösung nur noch lauwarm ist, 6 Unzen Oralsäure und 7 Unzen Alaun hinzu; verdicke mit 10 Pfd. dickem Gummischleim, der mit 5 Pfd. Indigcarmin abgerieben ist.

Druck der Seidenstoffe. Die Dampffarben werden auf der Seide auf dieselbe Weise wie auf der Wolle befestigt; man muß dabei nur eine geringere Menge von Säuren zusetzen. In dieser Hinsicht ist die Zusammensetzung der Farbenmischung der, welche man für Baumwolle anwendet, ähnlicher; andererseits haben die Wolle und die Seide aber eine fast gleich große Affinität für

die Farbstoffe. Die einzige Vorbereitung, welcher die Seide bedarf, ist das Bleichen und Degummiren, welches wir früher beschrieben haben; der dort angeführte Proceß von Claussen eignet sich sehr gut. Nur wenn man Pariserblau oder eine damit vermischte grüne Farbe darstellen will, giebt man den Stoffen vorher 20 Minuten lang ein Bad von essigsaurer Thonerde von 1,02 spec. Gew. und trocknet sie dann, um den größten Theil der Essigsäure auszutreiben.

Die Farben, welche auf Seide befestigt werden sollen, werden mit so wenig Säure wie möglich gemischt und erfordern nicht so viel von den Verdickungsmitteln, wie die, welche für Wolle bestimmt sind.

Für die Dauer des Dämpfens kann man keine bestimmte Vorschrift geben. Diese muß sich nach der Menge der Säuren und anderen Umständen richten; das Dämpfen wird aber nie so lange wie bei wollenen Geweben fortgesetzt. Die Laterne eignet sich sehr gut zum Dämpfen der Seide.

Für die rothen Farben wählt man die Cochenille; manchmal nimmt man aber statt derselben die Farbhölzer und gebraucht das Kleesalz — zweifach oxalsaures Kali — statt der Säure, welche die Seidenfäden angreifen würde. Die blauen Farben werden entweder mit Indigcarmin oder mit Blutlaugensalz dargestellt. Man wählt dann für die ersteren als Basis die Thonerde, für die letzteren das Zinnoxyd. Die gelben Farben werden gewöhnlich mit Gelbbeeren entwickelt, die Quercitronrinde giebt aber jedenfalls lebhaftere und glänzendere Farben.

Folgende Vorschrift läßt sich für ein gutes Dampfblau auf seidenen Stoffen anwenden: In 10 Pfd. Wasser löse man $3\frac{1}{4}$ Pfd. Indigcarmin, 7 Unzen Alaun, 1 Pfd. Weinsäure und verdicke mit 5 Pfd. Senegalgummi.

Für Mohnroth verdicke man ein Decoct von 2 Pfd. Rothholz und 10 Pfd. Wasser mit 1 Pfd. Stärke, koche dieses und füge, wenn die Flüssigkeit wieder lauwarm geworden ist, $2\frac{1}{2}$ Unzen Zinnsalz und 5 Unzen Kleesalz hinzu; nach dem Erkalten vermische man das Ganze mit $2\frac{1}{2}$ Unzen Scharlachcomposition.

Die Dampffarben für gemischte Gewebe aus Wolle und Seide müssen denen, welche auf reine Seide aufgetragen werden, ähnlich sein; denn wenn sie eben so viel Säure enthielten, wie die Farben für Wolle, so würde die Seide bedeutend angegriffen werden. Wenn man diese Vorsicht anwendet, so hat der Druck dieser Zeuge keine großen Schwierigkeiten, indem sie gänzlich aus thierischen Stoffen bestehen, welche beide fast gleiche Affinitäten für die Farbstoffe haben.

Krappdruck für seidene Stoffe. Obgleich der Krappdruck, wegen der großen Verwandtschaft der Wollfaser zu den Farbstoffen, sich bei diesen Zeugen nicht anwenden läßt, so macht man bei seidenen Geweben doch bisweilen Gebrauch davon; dies geschah namentlich früher häufig, ehe man die Befestigung der Farben durch Dampf kannte. Das Verfahren ist im Allgemeinen dasselbe, wie bei dem Kattundruck, aber die Zartheit der Faser und eine große Affinität zu den Farbstoffen machen diesen Druck weit schwieriger, als jenen.

Um die geringen Eigenthümlichkeiten dieses Verfahrens näher zu zeigen, wollen wir hier kurz anführen, wie man rothe und schwarze Farbe auf einem seidenen Tuche anbringt.

Da man die ursprüngliche Weiße des Stoffes nur mit bedeutender Schwierigkeit wieder erlangen kann, sobald dieser einmal befleckt oder beschmutzt ist, so muß man namentlich darauf sehen, daß die Stoffe völlig frei von irgend welchen Substanzen seien, welche sich mit dem Farbstoff verbinden und ihn auf der Faser fixiren könnten. Jeder Drucker nimmt daher die Operationen des Entschälens und Degummirens mit der größten Sorgfalt vor und passirt die Stoffe, wenn die Seide schon vor dem Weben degummirt sein sollte, selbst wenn sie schon völlig gebleicht ist, nochmals durch ein Seifenbad, um sich von der vollkommenen Reinheit zu überzeugen. Man druckt dann zuerst die Beize für Schwarz auf; diese besteht in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd von 1,05 bis 1,055 spec. Gew. und ist mit Stärke verdickt. Man trägt dann, nachdem die Stoffe 2 bis 3 Tage gelüftet sind, die Beize für das rothe Muster auf und wählt dazu essigsaure Thonerde von 1,055 spec. Gew. und verdickt sie mit Leiocom. Es ist sehr wichtig, daß man nur gerade so viel Beize aufdruckt, als man zur Entwicklung der Farbe gebraucht, denn der geringste Ueberschuß derselben wird sich auf die weißen Stellen ausbreiten und diese beflecken. Nachdem der Druck vollendet ist, lüftet man die Stoffe wieder 2 bis 3 Tage. Die nächste Operation ist dann die Befestigung der Beizen. Diese geschieht bei dem Kattundruck im Kothbade; hier muß man aber das Kleienbad wählen, da die seidenen Stoffe das Kothbad nicht vertragen. Man vermischt das Bad häufig mit Sumach und bringt diesen in die Flüssigkeit, sobald sie auf 50° erkaltet ist. Man führt auf einmal 35 Stücke Seide, welche man zu je 5 in ein Netz geschlagen hat, in das Bad, läßt sie 25 bis 30 Minuten darin und wäscht sie im Rade. Auf 150 seidene Taschentücher gebraucht man gewöhnlich 30 Pfd. Kleie und $3\frac{1}{2}$ Pfd. Sumach; das Kleiendecoct wird dabei in vier Portionen in dem Maße, wie das Bad erschöpft wird, hinzugefügt.

Nach dem Kleienbade haspelt man die Stoffe im Farbbade und nimmt dabei durchschnittlich auf jedes Taschentuch $1\frac{1}{2}$ Unzen Garancin, oder auf 150 derselben $12\frac{1}{2}$ bis 13 Pfd., indem man, wenn man mit größeren Mengen arbeitet, etwas Farbstoff sparen kann. Das Garancin wird mit wenigstens seinem doppelten Gewicht Kleie vermischt und das Bad mit etwas Essig versetzt, sowohl um die Kalksalze des Wassers in Lösung zu erhalten, als auch um die Abscheidung des Farbstoffs auf den weißen Stellen zu verhüten. Die Behandlung im Farbbade dauert 50 bis 65 Minuten. Man eröffnet es bei einer Temperatur von 30° und steigert dieselbe allmälig bis zum Siedpunkte. Die Stoffe werden darauf gewaschen, dann in ein Seifenbad gebracht und darin auf 70° erwärmt, theils um die Reinheit des Grundes wieder herzustellen, theils um die Farben zu befestigen und ihnen Glanz und Weichheit des Tones zu geben.

Mandarindruck für seidene und mit Wolle gemischte Gewebe. Dieses eigenthümliche Verfahren hat seinen Namen von gewissen seidenen Stoffen erhalten, welche als Mandarine bekannt sind; man kann es nur bei seidenen und wollenen Stoffen anwenden. Man gebrauchte es namentlich zur Darstellung von Taschentüchern und anderen seidenen Stoffen, ehe der Dampfdruck die große Ausbreitung gefunden, die er jetzt erreicht hat.

Das Princip dieses Verfahrens beruht auf der Wirkung, welche die Salpetersäure auf alle Fasern und Häute des Thierreichs ausübt. Wenn man seidene oder wollene Stoffe in die mehr oder weniger verdünnte Säure taucht, so nehmen sie eine gelbe bis orange Farbe an, indem eine eigenthümliche Substanz von dieser Farbe gebildet wird; diese ist jedem Chemiker und Jedem, der überhaupt mit Salpetersäure arbeitet, wohl bekannt, indem man häufig genug Gelegenheit hat, sie an seinen Händen zu beobachten. Man kann dieses Verfahren auch anwenden, wenn man die Stoffe vorher mit gewissen Farben bedruckt hat; wenn man diese und andere Stellen, welche man nicht der Säure aussetzen will, mit einer Reservage bedeckt, so kann man sehr schöne und verschiedenartige Muster darstellen.

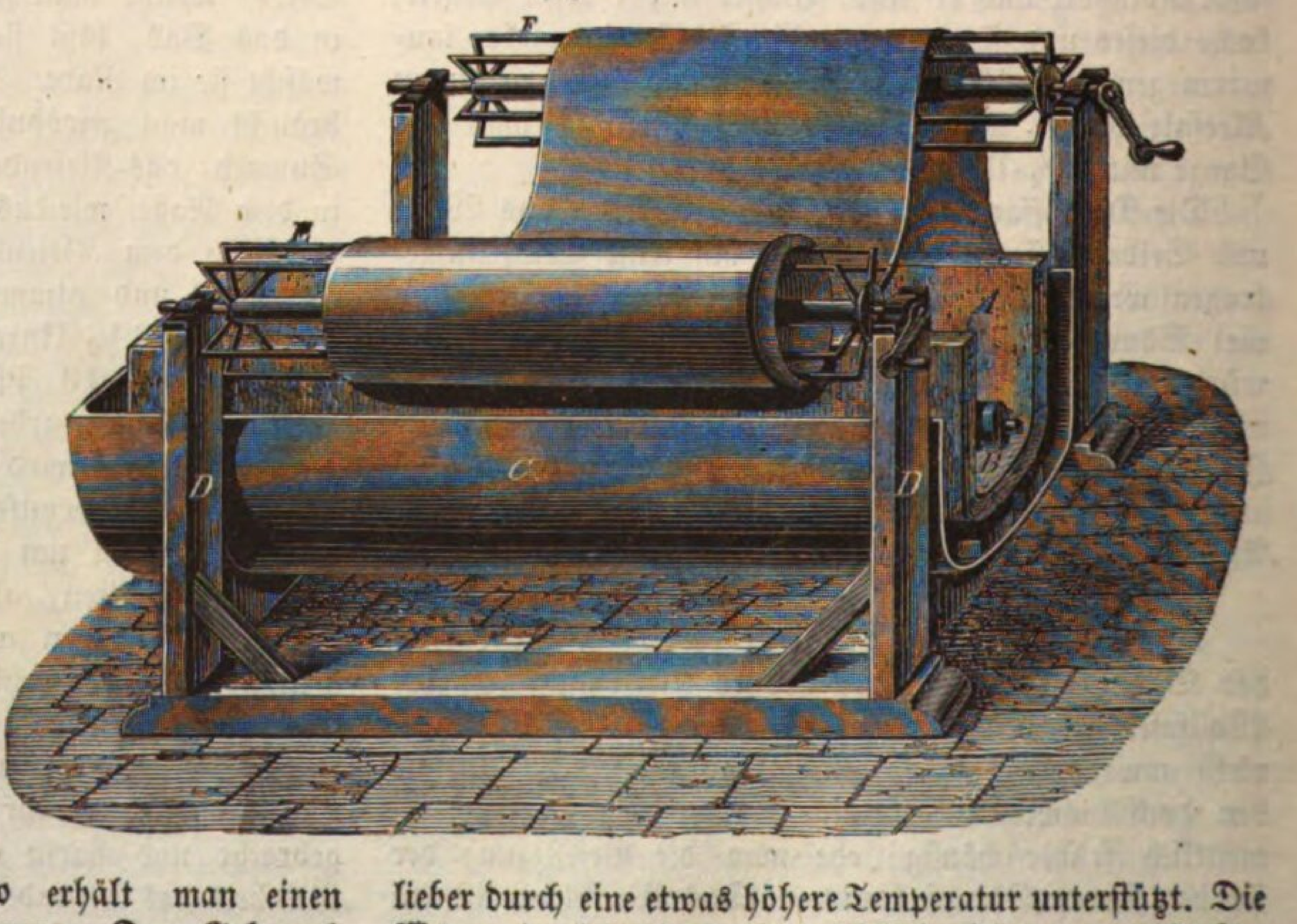
Bei dieser Operation wirkt die Reservage nur auf mechanische Weise. Ihr Zweck ist, das Zeug an den Stellen, wo sie aufgedruckt ist, vor der Berührung mit der Salpetersäure zu schützen. Ihre Zusammensetzung und die vollkommene Tränkung des Zeuges mit derselben sind daher von größter Wichtigkeit, da die ganze Manipulation vergebens sein würde, wenn irgend ein Theil der Stelle, an der die Reservage sich befinden sollte, nicht völlig damit bedeckt und davon durchdrungen wäre. Die Reservage, welche man am häufigsten anwendet, besteht aus 15 Th. Harz, welche mit 2 Th. Talg zusammengeschmolzen sind; ein Gemisch von Stearinsäure und Talg, welches im flüssigen Zustande durch ein feines Sieb gegossen ist, soll noch vortheilhafter wirken. Eine dieser Compositionen wird mit dem Holzblock aufgedruckt; man muß sie aber vorher schmelzen und während des Drucks auf einer bestimmten Temperatur erhalten; dieses geschieht am besten mittelst des Apparats, welchen wir früher beschrieben haben. Der Block wird ebenfalls vor jedem Abdruck erwärmt, indem man ihn einen Augenblick auf einen heißen Theil des Apparats setzt.

Die Theile, auf welche die Reservage gedruckt ist, sollen die Zeichnung oder das Muster bilden. Wenn die Stoffe dann durch Salpetersäure passirt sind und die Reservage auf unbedruckte Gewebe gebracht ist, so erhält man einen gelben Grund mit weißen Figuren. Der Gebrauch dieser Reservagen ist aber nicht darauf beschränkt, um weiße Zeichnungen auf gelbem Grunde zu bilden, sondern man kann auch die mannigfaltigsten Formen und Farben entwickeln, da die Reservage die Stoffe gegen jede kalte Farbbrühe beschützt. Wenn man z. B. einen Theil des Musters mit der Reservage auf einen weißen Stoff druckt, so kann man das Zeug in der Indigküpe ausfärben und auf diese Weise einen blauen Grund darstellen, auf dem eine weiße, mit Reservage bedeckte Zeichnung ist. Wenn man diese darauf läßt, dann dieselbe Reservage auf bestimmte Theile des blauen Grundes bringt und die Stoffe endlich durch die Säure passirt, so wird der Indigo an allen freien Stellen zerstört werden, wodurch man eine blaue und weiße Zeichnung auf gelbem Grunde erhält. Man kann dieselbe Operation mit Stoffen ausführen, welche vorher mit irgend einer Farbe oder Beize bedruckt waren, indem man diese durch Reservage schützt und die Stoffe nach der Behandlung mit Salpetersäure ins Farbbad bringt, wenn sie nicht schon vorher gefärbt waren.

Man bringt die Salpetersäure, welche man gebrauchen will, in den Trog A (Fig. 646), welcher aus Sandstein gehauen oder von Steingut gearbeitet ist. In demselben ist die Leitwalze B angebracht. Er ist mit einem zweiten Behälter von Holz oder Metall umgeben, welcher als Wasserbad dient, um den Trog durch Dampf oder warmes Wasser erwärmen zu können. An beiden Seiten des Troges sind zwei hölzerne Gerüste DD angebracht, welche die Haspeln EF tragen. Die Stoffe werden auf die Haspel E gewunden, sie gehen von da in der Richtung der Pfeile durch die Salpetersäure um die Walze B und gelangen über die Haspel F in ein Gefäß mit Wasser.

Die Säure wird je nach dem Effect, welchen sie hervorbringen soll, mehr oder weniger mit Wasser verdünnt. Als eine allgemeine Regel kann man aufstellen, daß man die Säure so schwach als möglich anwendet und ihre Wirkung

Fig. 646.



lieber durch eine etwas höhere Temperatur unterstützt. Die Wärme darf aber dennoch nie 35° übersteigen, um nicht Gefahr zu laufen, die Reservage zu schmelzen. Um eine sehr tiefe

Indigfarbe zu zerstören, verdünnt man 2 Th. gewöhnlicher Salpetersäure nur mit 1 Th. Wasser und gebraucht dabei die Vorsicht, die Säure unter stetem Umrühren langsam in das Wasser zu gießen, da, wenn man umgekehrt verfahren wollte, eine zu große Wärme entwickelt werden würde. Manchmal gebraucht man auf 1 Th. Säure 2 Th. Wasser, aber gewöhnlich wendet man gleiche Theile Säure und Wasser an. Die Dauer des Verweilens der Stoffe im Säurebade richtet sich nach der Stärke der Säure, der Tiefe der zu zerstörenden Farbe und der Temperatur des Bades. Man muß die richtige Zeit daher vorher durch einen Versuch im kleinen Maßstabe ermitteln. Man läßt die Stoffe aber nie länger als höchstens eine Minute in der Säure. Es wäre vielleicht vortheilhafter, statt der einen Leitwalze deren mehrere in dem Bade anzubringen, um die Berührung der Stoffe mit der Säure zu vermehren. Nachdem die Zeuge durch die Säure passirt sind, müssen sie augenblicklich gewaschen werden. Dieses geschieht in einem Apparate, welcher unmittelbar unter der Haspel *F* angebracht ist, in fließendem Wasser steht und in dem noch eine Quantität Kreide enthalten ist. Sie werden darauf in Seifenwasser gekocht. Dieses enthält auf 45 Ellen Zeug 2 Pfd. Seife und 4 Unzen Soda. Man haspelt sie eine halbe Stunde lang darin herum, entfernt dadurch die Reservagen und giebt dem gelben Grunde, welcher im Säurebade gebildet ist, eine orange Farbe. Sie werden darauf im Rade mit kaltem Wasser gewaschen, nochmals durch heißes Wasser genommen, zum zweiten Mal in kaltem Wasser gespült und endlich getrocknet.

Dieses ist eine kurze Beschreibung dieses eigenthümlichen Verfahrens, welches jedoch viele verschiedene Anwendungen zuläßt, wie wir an einigen Beispielen zeigen wollen:

1) Man erhält eine weiße Figur auf orange Grund, wenn man einfach eine Reservage auf weißes Zeug druckt und dieses durch Salpetersäure nimmt.

2) Man stellt ein Muster in Carmoisin, Rosa, Blau, Grün, oder kurz in jeder beliebigen Farbe, welche indeß die Behandlung im siedenden Seifenbade vertragen muß, dar, indem man den ganzen Grund des Gewebes zuerst mit dieser Farbe ausfärbt, das Muster mit Reservage aufträgt und mit Salpetersäure behandelt.

3) Wenn die Farbe, in der man das Muster entwickeln will, zu zart ist, um das Kochen mit Seife und Soda vertragen zu können, so klotzt man das Zeug zuerst mit einer Beize, befestigt diese auf gewöhnliche Weise und druckt die Reservage darauf. Die Stoffe werden dann durch die Salpetersäure genommen, welche mit etwas Weinsäure vermischt ist, um die Beize von den Stellen zu entfernen, welche nicht mit Reservage bedeckt sind, und um zu gleicher Zeit gelben Grund zu geben. Auf diese Operation folgt das gewöhnliche Seifenbad und das Reinigen. Es bleibt dann nur noch übrig, die Zeuge durch das entsprechende Farbbad zu passiren, worin nur die Stellen, welche während der Behandlung mit Salpetersäure mit Reservage bedeckt waren, Farbe annehmen werden.

4) Ein weißes und blaues Muster auf orange Grund kann auf die oben angeführte Weise dargestellt werden.

5) Man erhält eine weiße Figur auf dunkelgrünem Grunde, indem man zuerst die Reservage aufdruckt, dann mit Salpetersäure einen orange Grund bildet; darauf in der Indigküpe ausfärbt, um durch Vereinigung des Gelb mit Blau eine grüne Farbe darzustellen, und endlich im Seifenbade kocht, um die grüne Farbe durch Entwicklung des Orange zu verdunkeln.

6) Man bildet ein weißes, blaues und orange Muster auf dunkelgrünem Grunde, indem man:

a) die Reservagen für die weißen Stellen aufdruckt,
b) in der Küpe hellblau färbt, wäscht und trocknet,
c) die Reservage für die blauen Farben aufdruckt,
d) mit Salpetersäure behandelt, wäscht und trocknet,
e) die Reservage für die Orangefarbe aufsetzt,
f) in der Küpe dunkelblau färbt, um den dunkelgrünen Grund zu bilden, und
g) durch das Seifenbad nimmt, wäscht und trocknet.

Endlich wollen wir noch bemerken, daß man die Salpetersäure, statt sie für sich anzuwenden, mit Eisensalzen oder anderen Beizen, welche sich mit der Faser verbinden können, vermischen und so vielfältige Muster auf Bronzegrund darstellen kann. Die Mischung für eine schöne Bronzefarbe besteht dann aus 11 Pfd. Salpetersäure von 1,17 spec. Gew., mit 10 Pfd. salpetersaurem Eisen von 1,65 spec. Gew. vermischt; man erhält eine dunklere Schattirung, wenn man die Quantität der Eisenbeize vergrößert.

Statistik des Zeugdrucks. Die jetzige Production an bedruckten Zeugen aller Gattungen mit Ausnahme der Seide beträgt in England jährlich nahezu 20 Millionen Stücke. Diese Schätzung, wie überhaupt die folgenden Angaben verdanken wir einem Berichte des Herrn Edmund Potter, welcher sie mit großer Mühe und außerordentlichem Fleiße im Jahre 1851 zusammentrug. Im Jahre 1830 war die Production 8,300,000, im Jahre 1840 war sie auf ungefähr 16,000,000 Stücke gestiegen, wie aus der Nachweisung des Steueramtes hervorgeht. Seit der Zeit ist der Druck keiner Aufsicht der Regierung mehr unterworfen. Bei Nachforschungen an sicheren Quellen ergab sich aber die obige Zahl. Der Kattundruck consumirt nahezu den siebenten Theil der ganzen Einfuhr der rohen Baumwolle.

Die Ausfuhr der gedruckten Stoffe ist in England schwer zu ermitteln, da diese gemeinschaftlich mit allen gefärbten Zeugen registrirt werden. Potter taxirte die Ausfuhr im Jahre 1851 nach vielen Berechnungen auf 15,544,000 Stück oder ungefähr $^3/_4$ der Gesammtproduction. Ein großer Theil der Stoffe gehört zu denen, welche für tropische Gegenden bestimmt sind und deren Erforderniß eine große Leichtigkeit des Gewebes und Billigkeit des Preises ist. Die ganze Menge entspricht einem ungefähren Werth von 38,500,000 Thlr.

Der Export beträgt mehr als 15 Millionen Stück und vertheilt sich folgendermaßen auf die verschiedenen Länder:

Hamburg und Norddeutschland (theils für den Transit)	900,000	Stück
Holland	360,000	„
Belgien	30,000	„
Dänemark	22,000	„
Schweden und Norwegen	36,000	„
Rußland, nur Odessa	14,000	„

Frankreich	50,000	Stück
Neapel und Sicilien	230,000	„
Sardinien, Toscana und Triest	720,000	„
Türkei, die jonischen Inseln, Griechenland und Malta	1,440,000	„
Aegypten	84,000	„
Gibraltar und Spanien	280,000	„
Portugal, Madeira	410,000	„
Chili und Peru	1,010,000	„
Mexico	270,000	„
Brasilien und Ostküste von Südamerika	2,680,000	„
Das englische Westindien	660,000	„
Die übrigen Theile von Westindien	690,000	„
St. Thomas	450,000	„
Die englischen Colonien in Nordamerika	470,000	„
Vereinigte Staaten	1,470,000	„
Indien	1,570,000	„
China, Manilla und Singapore	550,000	„
Mauritius und Batavia	325,000	„
Afrikanische Küste und Cap der guten Hoffnung	505,000	„
Australien	237,000	„
Neuseeland und die Südseeinseln	36,000	„
Californien	45,000	„

In Großbritannien und Irland waren im Jahre 1851, mit Ausnahme des Londoner Districts, 202 Druckereien, welche sich folgendermaßen vertheilen:

England	120
Schottland	81
Irland	1

Die Production in Frankreich läßt sich nicht genau schätzen, man kann sie aber wohl annähernd auf 4,500,000 Stück taxiren. Die französische Arbeit zeichnet sich durch Eleganz des Musters, geschmackvolles Arrangement der Farben und höchst reinliche Ausführung aus und concurrirt daher in ihren feineren Stoffen selbst erfolgreich mit England auf dem Weltmarkte.

Die vereinigten Staaten übertreffen Frankreich in der Zahl der Stücke. Wenn der dortige Consum auf die Einwohnerzahl berechnet wird, so ist er wohl größer, als in irgend einem anderen Lande. Die Druckereien zeichnen sich mehr durch bedeutende Geschwindigkeit der Ausführung und praktische Anwendung der Maschinen, als durch geschmackvolle Arbeit aus. Die Herstellungskosten sind weit theurer als in England, da der Preis der Arbeit, der Kohlen und der Farbstoffe sehr hoch ist. Der Eingangszoll beträgt 20 Proc. Die dortigen Fabriken concurriren mit den englischen nur in ihrem eigenen Lande.

Der Zollverein und die österreichische Monarchie erzeugen nahezu so viel, um den eigenen Markt zu decken. Nur die feinsten Stoffe werden von Frankreich importirt. Die Stoffe zeichnen sich durch geschmackvolle Muster und gute Ausführung aus.

Die Fabrikation der Schweiz liefert nicht viele, aber außerordentlich schöne Artikel und hat einen Eingangszoll von $2\frac{1}{2}$ Proc.

Holland erzeugt wenige und nur mittelmäßig gute Sachen, bei einem Eingangszoll von 5 Proc.

Belgien hat hohe Schutzzölle und stellt nichts Bemerkenswerthes dar.

Neapel und Sicilien hat einige kleine Druckereien und hohe Schutzzölle.

Rußland stellt gedruckte Stoffe von mittelmäßigem Werthe dar. Der dortige Markt ist der englischen Concurrenz, mit Ausnahme des Hafens von Odessa, verschlossen.

Spanien producirt werthlose Stoffe. Die Einfuhr ist dort verboten, mit Ausnahme der feinsten Stoffe, und auf diesen ruht eine Abgabe von 50 Proc. Es wird aber dennoch heimlicher Weise viel eingeführt, namentlich durch Schmuggler von Gibraltar.

Die Production in Portugal ist gering. Die englischen Stoffe werden mit einem Eingangszoll von 30 Proc. importirt.

Die Türkei und Aegypten produciren sehr wenig. Sie liefern mit Hülfe von europäischen Maschinen und Arbeitern möglichst rohe Resultate.

Kritik und Theorie der Processe. Nachdem wir im Vorhergehenden die praktischen Operationen und Recepte, nach den Angaben Napier's, Schrader's und Anderer, allerdings bereichert durch mannigfache eigene erprobte Recepte mittheilten und so den Anforderungen der Empirie und Praxis Genüge leisteten, fühlen wir uns zum Schlusse veranlaßt, die Praxis einer wissenschaftlichen Kritik zu unterziehen, und so weit es das Verständniß der Thatsachen gestattet, eine Theorie des Färbeprocesses in diese Kritik einzuflechten.

Alle Küpenfarben sind in den Fasern der Gewebe nur moleculär oder mechanisch fixirt und stellen somit wahre Niederschlagsfarben dar, analog dem Chromgelb oder dem Berlinerblau. Das gelöste Indigweiß der Küpe durchtränkt die Fasern der Gewebe; aus dieser Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft das unlösliche Indigblau präcipitirt, gerade so wie aus der imbibirten Bleizuckerlösung durch das doppelt chromsaure Kali des darauf folgenden Bades das unlösliche chromsaure Bleioxyd niedergeschlagen wird. Da die Fixirung der Farbe in diesen Fällen nur auf dem rein mechanischen Wege der Molecularadhäsion geschieht, so ist jedes chemische Moment dabei vollkommen ausgeschlossen, man darf aber nicht glauben, daß deshalb kein Einfluß der Gewebe existire; im Gegentheil, die physikalische Beschaffenheit der Fasern, ihre Permeabilität und Capacität für Flüssigkeit, die Structur ihrer Faserzüge, die Porosität des Gewebes wird von maßgebendem Einfluß bei diesem Acte der Molecularadhäsion auf die Sattheit, Tiefe und Echtheit der fixirten Farbe sein. Die mechanische Theorie, die früher von Hellot und Le Pileur d'Apligny aufgestellt und in neuerer Zeit von dem rationellen Techniker Walter Crum vertheidigt wurde, hat also für die Küpenfarben und die Niederschlags- oder Präcipitationsfarben volle und ausschließliche Gültigkeit.

Was die substantiven Pigmente anbelangt, so sind sie der eigentliche Boden, auf welchem der unentschiedene Kampf der chemischen und mechanischen Theorie gekämpft, aber noch immer nicht ausgefochten wurde. Bei dem Umstande aber, daß in letzter Instanz die chemische Verbindung gleichfalls ein Molecularproceß ist, verliert der Streit nicht nur seine praktische Tragweite, sondern selbst viel von seinem theoretischen Interesse. Die Thatsache, daß eine wäßrige Auflösung von Pikrinsäure, Fuchsin 2c. Schafwolle und Seide substantiv färbt, während Baumwolle und die Pflanzengewebe überhaupt gar

nicht davon gefärbt werden, läßt sich ebenso gut im Sinne der Moleculartheorie, als im Sinne der chemischen Verwandtschaft erklären, da eben die früher schon genannten rein physikalischen Momente, Permeabilität und Imbibition, d. h. die Fähigkeit, von einer Flüssigkeit durchdrungen zu werden, Structur und Porosität bei den Pflanzengeweben entschieden anders sind als bei den thierischen Geweben, und somit eben so sehr zur Annahme einer ganz anderen, weit wirksameren Molecularadhäsion berechtigen, als man andererseits vom Standpunkte der chemischen Theorie aus behaupten kann, die Pikrinsäure und das Fuchsin besitzen eine chemische Verwandtschaft zu dem Keratin der Schafwolle und zu dem Fibroin der Seide, aber keine zur Cellulose der Baumwolle und des Leinen. Die unvermeidliche wissenschaftliche Erkenntniß, daß in letzter Linie das Spiel der **chemischen Verwandtschaft,** so weit sie nicht zwischen den **Atomen der Elemente** thätig ist, mit dem Acte der **Moleculaladhäsion** zusammenfallen muß, macht diesen ganzen Streit zu einer unfruchtbaren Dialektik.

Bei den adjectiven Farben ist zwar die chemische Theorie, welche Marquer, Berthollet und Chevreul zu ihren namhaftesten Vertheidigern zählt, in Bezug auf das Verhältniß der Beize zur Farbe im entschiedenen Vortheil, denn es unterliegt keinem Zweifel, daß die Mehrzahl aller adjectiven Farben wahre Lacke, d. h. nach stöchiometrischen Gesetzen gefügte Verbindungen der reinen Farbstoffe als schwacher Pigmentsäuren mit den Sesquioxydhydraten: Thonerde, Zinnoxydulоxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd als schwachen Basen darstellen. Allein dieser Sieg der chemischen Theorie geht eben nicht über das Verhältniß der Beize zur Farbe hinaus; die Fixirung der Beize in dem Gewebe oder die Fixirung des ganzen gelösten Lackes im Gewebe dürfte schwerlich mehr als ein Vorgang der chemischen Affinität aufgefaßt werden, da sie schlechterdings nicht nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgt. Bekanntlich sind die essigsauren Salze des Sesquioxydhydrats die kräftigsten Beizmittel; diese Salze aber zersetzen sich beim Sieden ihrer Lösungen spontan in Essigsäure, die verflüchtigt, und in colloides, äußerst zart gequollenes Sesquioxydhydrat, das auf dem Wege der rein molecularen Flächenwirkung mechanisch an die Fasern des Gewebes anfällt und diesem auf physikalischem Wege fest adhärirt; die Sulfate der Sesquioxyde und die Chloride derselben, sowie die Nitrate, die weinsauren und citronensauren Salze derselben erleiden zwar in ihren siedenden Lösungen eine derartige rasche spontane Zersetzung nicht, wirken aber auch 1) überhaupt schwächer mordirend als die essigsauren Verbindungen; 2) im Grade hoher Verdünnung ihrer Lösungen, in welchem sie stets angewendet werden, wobei durch das lange nicht genug gewürdigte Massenmoment des Wassers eine Zersetzung der Neutralsalze in leicht lösliche saure Salze, die nicht beizen, und in schwer lösliche basische Salze eintritt, die auf rein molecularem Wege auf die Fasern anfallen und beizen, und 3) in dieser Mordirung durch die nachfolgenden Hülfsbäder von Kreide, Borax, Seifen, Kuhkoth, phosphorsauren, arsensauren, zinnsauren, wolframsauren Alkalien (sogenannten Präparirsalzen) vollends unterstützt werden, welche allerdings die auf molecularem Wege eingeleitete und begonnene Fixirung der Beize im Gewebe auf chemischem Wege vollenden, indem sie entweder das angefallene basische Salz, wie die Kreide, ganz entsäuern oder in ein unlösliches, dauernd fixirtes borsaures, fettsaures, phosphorsaures, arsensaures, zinnsaures und wolframsaures Salz des Sesquioxyds verwandeln.

In dieser Beziehung wirken auch die gerbstoffhaltigen Bäder gleichwerthig, da das Galliren oder Schmacken der Gewebe nur die Bildung unlöslicher Tanninate der Sesquioxydhydrate, der gerbsauren Thonerde ꝛc. bezweckt.

Bei dieser Gelegenheit erlauben wir uns auf die hohe Bedeutung des Borax in der Färberei hinzuweisen, der bisher viel zu wenig Berücksichtigung fand.

1) Der Borax kann in einzelnen Fällen als Auflösungsmittel der Pigmente, somit als wahres **Flottensalz** benutzt werden, so im ausgezeichneten Maße für Krapp, Purree, Chicaroth, Carajuru, Wonghsy, Sandelholz, Curcuma, Orlean, Gummi-Kino und Acaroid oder Botanybaiharz; diese Boraxflotten der Pigmente färben die thierischen Gewebe substantiv und die mit Thonerdesalzen gebeizten Pflanzenstoffe adjectiv.

2) Der Borax ist ein vortreffliches Mittel zur Fixirung unvollkommener Mordants. Das Boraxbad ist in diesem Sinne ein vollkommenes Ersatzmittel der ihrer Giftigkeit wegen bedenklichen Salze des Arseniks, und theils ein Surrogat, theils ein Unterstützungsmittel der Kleienbäder, Seifenbäder und Kuhkothbäder.

3) Der Borax hat in wäßriger Lösung die merkwürdige Fähigkeit, Oele zu emulsiren, sein Zusatz ist daher für Oelbäder von bedeutendem Erfolge.

Wie aus dem praktischen Theile ersichtlich ist, so wird von den Färbern das Beizen, Ausfärben und Nüanciren häufig in einem einzigen Bade mit einer oder selbst ohne eine intercurrirende Lüftung der Stoffe vorgenommen; so bequem diese Abkürzung des Verfahrens auch im praktischen Sinne sein mag, so ist sie vom kritischen Standpunkte aus nur in jenen seltenen Fällen empfehlenswerth, wo die Salze der Beize, die Pigmente und die Stoffe des Nüancirungsbades sich ohne Fällung oder Trübung mischen lassen; in allen anderen und zwar den zahlreichsten Fällen fordert die wissenschaftliche Kritik eine Trennung der Operationen. Das Gewebe soll zuerst gebeizt, die Beize, wenn nöthig, in einem Hülfsbade fixirt, hierauf vollständig gespült und gelüftet werden. Nun folgt das Ausfärben in der Flotte; das ausgefärbte Gewebe wird wieder völlig gespült und jetzt erst im Kleienbade avivirt oder, wenn erforderlich, in einem geeigneten Bade nüancirt; bloß jene adjectiven Farben, die auf diesem Wege erzeugt wurden, werden jenen Grad von Reinheit, Gleichartigkeit und Echtheit besitzen, den die wissenschaftliche Kritik zu fordern berechtigt ist. Wie sehr der Empirismus der Färberei in diesem Sinne sündigt, beweist am besten die moderne Färberei mit chromsauren Salzen; alle Farben, zu deren Herstellung chromsaure Salze benutzt werden (mit Ausnahme des einfach präcipitirten Chromgelbs) sind Lacke des Chromoxyds, so das japansaure Chromoxyd im Catechubraun, das Hämatoxylinchromoxyd

im Holz schwarz. Directe Versuche haben uns gelehrt, daß diese Farben weit reiner, tiefer und echter erzielt werden, wenn man die Gewebe in einem Chromoxydsalze beizt, gut spült und sie dann in der Catechu- oder Blauholzflotte ausfärbt.

Man bereitet sich eine solche für alle echten adjectiven Chromfarben passende Beize, indem man 2 Th. doppelt chromsaures Kali mit 3 Th. krystallisirter Weinsteinsäure vermischt, das Gemisch mit kaltem Wasser übergießt, wobei sich unter Erhitzung der Masse und reichlicher Entwicklung von Kohlensäure essigsaures Chromoxyd bildet.

Das Glycerin ist ferner besonders als Lösungsmittel der Anilinfarben erwähnenswerth; nach neueren Angaben sollen zwar auch concentrirte wäßrige Lösungen des Saponins und Senegins, als concentrirte Brühen der Seifenwurzel, ein nicht unbedeutendes Lösungsvermögen oder die Fähigkeit außerordentlich feiner Emulsion nicht bloß für die rothen, sondern auch für die blauen und violetten Farben der Anilinreihe besitzen.

So schön die Anilinfarben im frischen Zustande erscheinen, so sehr sie auch gewissen chemischen Agentien Trotz bieten, so werden sie doch nur eine untergeordnete Verwendung in der Schönfärberei behaupten, da sie am Lichte höchst vergänglich und im wissenschaftlichen Sinne überhaupt nicht fixirbar sind; ganz abgesehen von der großen Schwierigkeit auf Baumwoll- oder Pflanzengeweben, ist nicht einmal Schafwolle, selbst unter Zuhülfenahme der wirksamsten Beizen und Flotten, so in Anilinfarben auszufärben, daß sie nicht beim Reiben mit einem weißen Tuche abfärbe, was doch offenbar eine echte Farbe nicht thun darf. Wollte man die Anilinfarben für den topischen Druck benutzen, so würde man bei Roth und Violett am zweckmäßigsten sich der Lacke bedienen, die man darstellt, indem man eine kaltbereitete braune salzsaure Lösung des Fuchsins oder Violetts mit Zinnchlorid (Zinncomposition) und Alaunlösung in wechselndem Verhältniß mischt und die gemischte Lösung mit verdünntem Salmiakgeist unter Vermeidung eines Ueberschusses fällt, den rothen oder violetten Lack auf Seihetüchern sammelt, abtropfen läßt, gelinde auspreßt und ihn sofort unter Weinsäurezusatz in das passende Verdickungsmittel einrührt, um ihn als topische Druckfarbe aufzudrucken; bei dem Anilinblau vermischt man am zweckmäßigsten, da dasselbe die Lackbildung nicht zuläßt, eine concentrirte Auflösung des Farbstoffes in Glycerin mit Weinsäure und dem Verdickungsmittel, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß das Glycerin das Trocknen der gedruckten Farbe erschwert; überhaupt sind die Anilinfarben zum Drucke wenig geeignet, da ihre Fixirung auf Kattunen, ohne je vollständig zu gelingen, höchst umständliche Vorbereitungen erheischen würde, wie wir dieselben bei der Baumwollenfärberei bereits angegeben haben. Das Gewebe müßte geschmackt, in Brechweinstein angesotten, mit essigsaurer Thonerde mordirt, wieder geschmackt, in einer Leimbrühe gesotten und solchergestalt: animalisirt, präparirt und mordirt werden, ehe es zur Aufnahme der Druckfarbe geeignet ist.

Als ein Gegenstück des Mercerisirens der Gewebe ist die Behandlung mit Nitroschwefelsäure von Kuhlmann zu erwähnen, welcher Forscher die Unfähigkeit des Pyroxylins, der Nitrocellulose, Farben und Beizen aufzunehmen, nachwies, zugleich aber constatirte, daß eine Behandlung der Stoffe mit Nitroschwefelsäure, welche mehr Schwefelsäure und Wasser enthält, als zum Gelingen des Nitrirungsprocesses dienlich ist, der Pflanzenfaser unter Umständen ein größeres Beiz- und Färbevermögen ertheile, als sie für sich allein besitzt. Ein Gemisch von 4 Liter englischer Schwefelsäure (1,85), 2 Liter Salpetersäure (1,3) und 1 Liter Wasser hat sich als jene Präparirflüssigkeit für Baumwolle bewährt, welche die reichsten Nüancen erzielte. Leider entbehrt diese Präparirmethode einer praktischen Bedeutung, da die Behandlung mit Säuren die Cellulose zu tief angreift und die Haltbarkeit des Fadens zerstört. Kuhlmann hat auch gezeigt, daß diese Wirkung der Salpetersäure, wenn auch im schwächeren Grade, einigen Nitrosäuren eigen sei, unter denen namentlich die Pikrinsäure das Anfallen der allerdings durch sie nüancirten Farben merklich unterstützt.

Die Verwendung saurer Salze, besonders der Bisulfate zu Avivagen und Nüancirungen ist noch mancher Ausdehnung fähig; namentlich kommt schwefelsaures Ammoniak, das mit Kleesäure oder Weinsäure vermischt ist, so daß ein Gemenge saurer Ammoniaksalze entsteht, unter dem Namen Tartarin als Surrogat des Weinsteins in den Handel.

Was nun endlich die Türkischrothfärberei betrifft, so muß das Unterscheidende dieses Processes von gewöhnlichen Färbeprocessen in der Oelbeize gesucht werden, die mit der Sämischgerberei der Häute eine gewisse Aehnlichkeit zu besitzen scheint. Es ist bereits in der allgemeinen Ueberzeugung der Theoretiker und Praktiker begründet, daß das mittelst der Emulsionsbäder auf die Gewebe gebrachte Fett einer Oxydation, einem Verwesungsprocesse unterliegen müsse, um jene Substanz erst bilden zu können, welche das Substrat des Türkischrothfärbens abgiebt, die man, wie wir mitgetheilt haben, aus den fertig gebeizten Geweben ausziehen und auf andere Gewebe mit gutem Erfolge übertragen kann. Man hat sogar in Consequenz dieser Ansicht die Oxydation des Oels in den Geweben durch sehr verdünnte Salpetersäurebäder mit Erfolg zu beschleunigen gesucht, wobei allerdings der fatale Einfluß der Salpetersäure auf die Pflanzenfaser und die gesteigerte, ja nahe gerückt Gefahr einer Selbstentzündung hindernd im Wege steht.

Um so auffallender ist es, daß man bisher nicht versucht hat, das Oel **vor** seiner Application aufs Gewebe im Emulsionsbade einem kräftigen Oxydationsprocesse zu unterwerfen. Wir haben dies versucht und von den verschiedenen durchgeprüften Oxydationsmethoden die unterchlorigsauren Salze als die wirksamsten erkannt. Eine concentrirte Lösung von Chlornatron in Wasser wird mit so viel Oel gemischt, als sich damit gleichförmig emulsiren läßt; nach mehrtägigem Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur ist alle unterchlorige Säure verzehrt und die Masse kann direct als Oelbad unter Zusatz von Borax oder Seife Anwendung finden.

Versuche im Kleinen haben die Wirksamkeit dieses oxydirten Oelbades außer allen Zweifel gesetzt. Einer kritischen Versuchsreihe im größeren Maßstabe, die nur

in einer Türkischrothfärberei angestellt werden kann, muß es vorbehalten bleiben, den Beweis zu liefern, ob nicht mit Hülfe der Boraxbäder und des oxydirten Oels unter bedeutender Zeitersparniß die Türkischrothfärberei sich jenes crassen Empirismus entledigen könne, der bisher leider in dem Kuhkothe seinen prägnantesten Ausdruck fand.

Ganz ähnlich wie die unterchlorigsauren Salze wirken die unter dem Namen Chamäleon bekannten mangansauren und übermangansauren Salze der Alkalien. Die dunkelgrüne Lösung des durch einfaches Zusammenschmelzen von Braunstein und Natronsalpeter billig bereiteten mangansauren Natrons wurde z. B. beim Schütteln mit Baumwollensamenöl unter brauner Färbung des Oels rasch entfärbt. Das billige Baumwollensamenöl, das lange Zeit für unverseifbar galt, läßt sich durch Kochen mit der nöthigen Menge trocknen Aetznatrons (Seifensteins oder kaustischer Soda) rasch hinlänglich verseifen, um beim sofortigen Zusatz von heißem Wasser eine vollkommene Emulsion für Seifen- und Oelbäder zu geben.

Die Anwendung der Manganate hat gegenüber jener der Hypochlorite nur den Nachtheil, daß das oxydirte Oel vor seiner Anwendung einer Wäsche mit Salzsäure unterzogen werden muß, um ihnen das aufgenommene Manganoxyd zu entziehen, das sonst im Gewebe fixirt werden und das Entstehen brauner Farben bedingen würde. Hat man aber das oxydirte Oel mit Salzsäure gründlich gewaschen und in einem borakalischen Seifenbade emulsirt, so giebt dieses Oelbad eben so günstige Resultate wie das frühere mit unterchlorigsauren Salzen erhaltene.

Die Lösung des mangansauren Natrons läßt sich auch als Manganbeize für Bister- und braune Farben benutzen, da die darin gesottenen oder auch nur bis 50° erwärmten Gewebe das Manganoxydhydrat der reducirten Mangansäure in sich aufnehmen, wobei das Alkali frei wird; bei den thierischen Geweben, die durch Alkalien leiden, ist ein vorläufiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure räthlich. Die dabei entstehende purpurne Uebermangansäure wird von den Geweben unter Aufnahme von braunem Manganoxydhydrat rasch und vollständig zersetzt.

Das Wasserglas, von dessen Anwendung als Fixirungsmittel der Druckfarben man sich nach dem Erfolge bei dem Ultramarinblau Außerordentliches versprach, ist hinter den Erwartungen zurückgeblieben; seine Anwendung ist bloß auf sogenannte Erdfarben und auf Thonerdelackfarben beschränkt, mit welchen es cementartig zu erhärten vermag. Die Bildung unlöslicher Doppelsilicate ist also das Princip der Fixirung der Wasserglasfarben.

Uebrigens beweist auch die durch Dampf und Hitze erfolgte außerordentlich kräftige Fixirung der Farben in der Türkischrothfärberei und im Kattundruck so recht klar, daß die Färberei, d. h. die Befestigung der Farben in den Geweben, trotz der zahlreichen Concurrenz chemischer Processe, **wesentlich** dennoch ein Vorgang **mechanischer Art**, ein Act **molecularer Adhäsion** ist.

V. Kletzinsky.

Fette und Oele.

Allgemeine Eigenschaften der Fette. Als Fette bezeichnet man eine große Reihe organischer sauerstoffhaltiger aber stickstofffreier Stoffe, die theils bei gewöhnlicher Temperatur starr oder geschmeidig, theils flüssig sind; farblos oder in allen möglichen Farben gefärbt; im reinen Zustande fast geschmacklos und geruchlos, so wie man sie im gewöhnlichen Verkehr aber meistens trifft, von charakteristischem, nicht stets angenehmem Geruch; auf Papier gebracht einen Flecken verursachend; beim Erhitzen nur zum Theil und unter besonderen Vorsichtsmaßregeln sich verflüchtigend. Das sind die Haupteigenschaften einer Classe von Körpern, die sich in der ganzen lebenden Natur verbreitet finden. Sind sie starr, so bezeichnet man sie kurz als Fette, die flüssigen als Oele, die zwischen beiden liegenden weichen Fette nennt man auch wohl Schmalz, doch ist diese Bezeichnung der Classification wegen durchaus entbehrlich, da alle Schmalzarten unbedenklich zu den starren Fetten gerechnet werden können.

Aehnliche Eigenschaften, wie die natürlich vorkommenden Fette, zeigen auch andere künstlich darstellbare Körper, wie namentlich die bei der trocknen Destillation organischer Stoffe, als Holz, Knochen, Stein- und Braunkohlen sich bildenden flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe. Diese zeigen dieselben Eigenschaften in so hohem Grade, daß sie zu vielen Zwecken die natürlichen Fette ersetzen können. Sie unterscheiden sich aber wesentlich von ihnen durch ihre ganz abweichende chemische Zusammensetzung und dadurch, daß die künstlich gebildeten ohne Zersetzung flüchtig sind. Wir beschränken uns hier darauf, nur die natürlich vorkommenden abzuhandeln, einem anderen Artikel die künstlich darstellbaren sogenannten Fettstoffe vorbehaltend.

Vorkommen und Bildung im Pflanzen- und Thierreich. Im Pflanzenreich findet das Fett sich in größter Menge in den Samen und Früchten. Im unreifen Zustande sind aber die Samen und Früchte arm an Fett, es vermehrt sich stetig mit der Zunahme der Reife. Wie das Fett in den Pflanzen sich bildet, darüber weiß man bislang noch sehr wenig. Alle organische Substanz des Pflanzenreichs entsteht, unter gleichzeitiger Mitwirkung gewisser anorganischer Elemente, aus Kohlensäure und Wasser, unter Abscheidung von Sauerstoff. Es ist nun durchaus nicht unwahrscheinlich, daß dabei die Elemente sich zunächst so gruppiren, daß Stoffe wie Zucker, Stärkmehl u. dgl. sich bilden und daß diese dann durch vorhergehende Desoxydationsprocesse sich in

Fett verwandeln. Es lassen diese Vorgänge durch folgende Gleichungen sich verdeutlichen:

$$1)\quad \underbrace{12\,CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{12\,HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{24\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

$$2)\quad \underbrace{10\,C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} = \underbrace{C_{114}H_{110}O_{12}}_{\text{Stearin.}} + \underbrace{6\,CO_{12}}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{10\,HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{86\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Wenngleich die Vorgänge auch nicht so einfach in der Pflanze verlaufen, so geben doch diese Gleichungen ein ungefähres Bild über den Zusammenhang zwischen Zucker und einem der am häufigsten vorkommenden Fette, dem Stearin.

Beim Keimen der Samen verschwinden die Fette und liefern ohne Zweifel dem jungen Pflänzchen die erste Nahrung, indem sie durch Oxydationsprocesse sich in andere Körper verwandeln. Ohne Zutritt von Sauerstoff ist kein Keimen möglich. Vielleicht wird das Fett dabei in lösliches Stärkmehl, Zucker oder dgl. übergeführt und in dieser Form so lange von dem Pflänzchen aufgenommen, bis dieses seine ersten Blätter entwickelt hat und nun die Kohlensäure der Luft assimiliren kann.

In all den Pflanzentheilen, Samen, Früchten, welche reich an Fett sind, finden sich stets nur geringe Mengen von Stärkmehl, während die stärkmehlreichen Samen verhältnißmäßig wenig Fett enthalten. Der ölreiche Rapssamen enthält ganz wenig andere sogenannte Kohlehydrate (Zucker, Stärkmehl ꝛc.), während die stärkmehlreichen Samen der Getreidearten immer nur wenige Procente Fett enthalten.

Ganz fehlen thut das Fett in keinem Pflanzentheil. Geringe Mengen davon kommen in den Blättern, Stengeln, Stielen, Stämmen, Wurzeln aller Pflanzenarten vor. Ob aber dieses Fett mit dem in den Samen und Früchten abgelagerten identisch ist, ist bislang noch nicht erwiesen.

Im thierischen Körper ist das Fett meist im Zellgewebe eingeschlossen, es durchzieht das Muskelfleisch und lagert sich in großen Mengen an den Eingeweiden, den Därmen, den Nieren ꝛc., unter der Haut, in den Höhlungen der Knochen ab. Gewisse Fischarten haben im Schädel große mit flüssigem Fett gefüllte Behälter, in denen das Fett nach dem Tode zum Theil krystallisirt (Wallrath). Ein anderes Fett, das Wachs, wird von den Bienen secernirt, nachdem es in ihrem Körper aus der zu sich genommenen Nahrung gebildet ist. In seiner Zusammensetzung unterscheidet sich das Wachs ebenso wie das Wallrath wesentlich von den übrigen Fetten des Thier- und Pflanzenreichs.

Alle Thiere nehmen in ihrer Nahrung eine große Menge von Fett zu sich. Man könnte daher annehmen, daß das Fett des Thierkörpers in der Nahrung präformirt sei und einfach im Thierkörper abgelagert werde. Es ist jedoch mit Sicherheit nachgewiesen, daß jedenfalls nur der geringste Theil des im Thierkörper sich findenden Fettes aus dem in der Nahrung präformirten gesammelt werde. Es geht dieses z. B. schon daraus hervor, daß Bienen, die mit reinem Zucker ernährt werden, große Mengen von Wachs bilden. Das Fett des Thierkörpers entsteht vielmehr erst bei dem Stoffwechsel, indem die sogenannten Kohlehydrate im Blut unvollständig verbrannt werden und dabei in Kohlensäure und sauerstoffärmere Stoffe, Fette, sich umbilden. Andererseits wird aber auch Fett aus den Proteinstoffen der Nahrung und vielleicht aus der dem Stoffwechsel verfallenden Muskelsubstanz gebildet, indem einerseits Harnstoff ausgeschieden, andererseits Fett abgelagert wird.

Constitution der Fette. Alle Fette des Thier- und Pflanzenreichs, nur mit Ausnahme des Wallraths und des Wachses, bestehen im Wesentlichen aus variabelen Gemengen dreier verschiedenen Fettsorten, die man als Stearin, Palmitin und Olein unterscheidet. Je mehr das letztere darin vorwaltet, um so weicher sind sie, und werden bei ganz überwiegendem Oleingehalt flüssig. Statt des Palmitins nahm man früher in den Fetten einen anderen Bestandtheil, das Margarin, an; es ist jedoch nachgewiesen, daß das sogenannte Margarin ein Gemenge von Stearin und Palmitin sei. Außer diesen drei Stoffen, die sich in allen Fetten finden, kommt nun noch eine große Anzahl anderer darin vor, die in ihrer Constitution im Wesentlichen mit jenen dreien übereinstimmen; fast immer aber sind die letzteren nur in verhältnißmäßig geringer Menge vorhanden. Endlich enthalten viele Fette noch Farb- und Riechstoffe.

Behandelt man die Fette bei Gegenwart von Wasser mit einer starken Base, wie Natron, Kali, Kalk, Baryt, Bleioxyd unter Erwärmung, so tritt eine Zersetzung ein. Die Basen werden neutralisirt, es bilden sich Salze, aus denen man durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure organische Säuren abscheiden kann; in der Flüssigkeit bleibt außer dem Ueberschuß der Base ein neugebildeter, süß schmeckender Stoff, das Glycerin, gelöst. Hatte man die Fette vorher vollständig getrocknet und ihr Gewicht bestimmt und wägt man die rein dargestellten und getrockneten Säuren und das gewonnene Glycerin wieder, so ist die Summe der beiden Gewichte nicht gleich dem Gewicht des angewandten Fettes, sondern höher, und zwar um 5 bis 7 Proc. höher als dieses. Es können demnach die Fette nicht einfache Verbindungen der daraus abscheidbaren Säuren mit Glycerin sein. Die Analyse weist nach, daß die Producte, die Säuren und das Glycerin, sich von dem Fette dadurch unterscheiden, daß sie eine gewisse Menge Wasser mehr enthalten als jene. Es kann daher die durch die Zersetzung bewirkte Gewichtszunahme nur daher kommen, daß die Bestandtheile des Fettes bei ihrer Spaltung eine entsprechende Menge der Elemente des Wassers assimilirt haben.

Aus diesem Verhalten schloß Chevreul schon im Jahre 1822: die Fette seien den zusammengesetzten Aethern analoge Verbindungen und zerfielen wie diese bei der Behandlung mit Basen in Säuren und einen dem Alkohol analogen Körper, unter Aufnahme von Wasser.

Zersetzt man Essigäther durch Kochen mit Kali, so destillirt Alkohol und aus dem Kalisalz kann man die Essigsäure abscheiden. Das Endresultat läßt sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäureäther.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure.}}$$

Bei den Fetten verläuft die Zersetzung nun nicht ganz so einfach, insofern auf 1 At. des gebildeten Glycerins nicht 1 At., sondern mehrere Atome Säure austreten. Die neutrale Eigenschaft der Fette wußte man sich lange nicht zu deuten und das noch mangelhafte Studium des Glycerins ließ eine Erklärung der Vorgänge nicht zu, bis diese neuerdings vollständig aufgehellt wurden. Nach neueren Untersuchungen müssen wir das Glycerin als einen dreisäurigen Alkohol betrachten, wie schon Bd. I. S. 133 erwähnt worden ist, d. h. als einen solchen, der sich von dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ ableitet und in dem ein dreiatomiges Radical die Stelle von H_3 vertritt, während die drei übrigen Atome Wasserstoff durch äquivalente Mengen Säureradicale vertreten werden können.

Die Zusammensetzung des Glycerins ist durch die empirische Formel $C_6H_8O_6$ ausdrückbar, bezogen auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ wird sie $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, worin die Atomgruppe C_6H_5 äquivalent mit drei Atomen Wasserstoff ist, welches durch die Bezeichnung $\overset{'''}{C_6H_5}$ angedeutet wird. Läßt man nun die drei Atome des vertretbaren Wasserstoffs durch drei Atome des Säureradicals der Essigsäure vertreten, so bekommt man einen Aether, der die größte Analogie mit dem Essigsäureäthyläther hat und dessen Zusammensetzung der Formel $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\3\,(C_4H_3O_2)\end{matrix}\right\}O_6$ entspricht. Zersetzt man diesen Aether, so verwandelt er sich unter Aufnahme der Atomgruppe $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ oder $3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\right)$ in drei Atome Essigsäure und den dreisäurigen Alkohol, das Glycerin:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\3\,(C_4H_3O_2)\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Ebenso ist es mit den Fetten. Diese haben die Zusammensetzung des angeführten Essigsäureäthers (Triacetin), mit dem Unterschiede, daß darin andere Säureradicale enthalten sind. Die aus dem schon mehrfach erwähnten Stearin abscheidbare Stearinsäure entspricht der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Treten drei Aequivalente des Radicals der Stearinsäure in das Glycerin ein, so erhält man die Verbindung $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\3\,(C_{36}H_{35}O_2)\end{matrix}\right\}O_6$ und diese ist das Stearin. Ebenso verhalten sich alle übrigen Fettsäuren, nur mit dem Unterschiede, daß die ihnen entsprechenden Säureradicale eintreten.

Zersetzt man nun die Fette mit Kalihydrat, so bildet sich fettsaures Kali, während der Wasserstoff des Kalihydrats die Stelle des Säureradicals einnimmt und den dreisäurigen Alkohol abscheidet:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\3\,(C_{36}H_{35}O_2)\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Stearin.}} + \underbrace{3\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Glycerin.}} + \underbrace{3\left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Stearinsaures Kali.}}$$

Hiernach läßt sich die Gewichtszunahme, welche bei der Zersetzung der Fette eintritt, leicht genau berechnen. 1 Aeq. Stearin oder 890 Gewichtstheile nehmen 6 Aeq. Wasser (HO) oder 54 Gewichtstheile auf und liefern damit 1 Aeq. Glycerin oder 92 Gewichtstheile und 3 Aeq. Stearinsäure oder 852 Gewichtstheile. Die Summe des Glycerins und der Stearinsäure ist $= 92 + 852 = 944$. Die 890 Th. Stearin haben darnach 944 Th. Product geliefert, oder 100 Th. Stearin 106 Th., denn

$$890 : 944 = 100 : 106.$$

Die Constitution der Fette wird durch diese Theorie so einfach und deutlich erklärt, daß wohl alle verschiedenen anderen Theorien dadurch verdrängt werden. Der Beweis ihrer Richtigkeit ist dadurch geliefert, daß es gelang, die Fette künstlich darzustellen. Bringt man die Fettsäuren einfach mit Glycerin zusammen, so findet keine Veränderung Statt, das Glycerin läßt sich durch Waschen wieder von der Säure trennen. Erhitzt man aber beide anhaltend im zugeschmolzenen Rohr, also unter erhöhetem Druck, auf etwa 200°, so zersetzen sie sich gegenseitig, es wird neutrales Fett gebildet, das Glycerin verschwindet und eine entsprechende Menge von Wasser wird abgeschieden.

Je nachdem man dabei das Verhältniß von Säure und Glycerin abändert, werden verschiedene Verbindungen gebildet, in denen je resp. 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff des Glycerins durch Säureradicale vertreten sind, und man erhält z. B. bei der Stearinsäure ein Monostearin, Distearin und Tristearin:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\C_{36}H_{35}O_2\,(H_2)\end{matrix}\right\}O_6;\quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\2\,(C_{36}H_{35}O_2)\,H\end{matrix}\right\}O_6;$$
$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\3\,(C_{36}H_{35}O_2)\end{matrix}\right\}O_6.$$

Alle natürlich vorkommenden Fette entsprechen dem Tristearin.

Daß man auch andere Radicale als die der Fettsäuren in das Glycerin einführen könne, ist schon von dem der Essigsäure nachgewiesen, indem diese das Triacetin bildet. Ebenso lassen sich die Wasserstoffatome durch die Radicale der meisten übrigen Säuren vertreten. Läßt man auf Glycerin eine zweibasische Säure einwirken, deren Radical also 2 Atomen Wasserstoff äquivalent ist, so wird dieses 2 Atome Wasserstoff des Glycerins verdrängen und man erhält eine Verbindung, welche 1 Aeq. eines zweiatomigen Radicals und 1 Aeq. Wasserstoff enthält. Die zweibasische Bernsteinsäure z. B. entspricht der Formel $C_8H_6O_8$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_8H_4O_4}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, das Radical $C_8H_4O_4$ ist daher zweiatomig. Läßt man diese Säure auf Glycerin wirken, so erhält man das Succinin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\(\overset{''}{C_8H_4O_4})\,H\end{matrix}\right\}O_6$. Das letzte Atom Wasserstoff im Succinin kann dann endlich noch durch ein anderes einatomiges Säureradical vertreten werden,

z. B. durch das der Benzoesäure $C_{14}H_6O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und man erhält so das Benzosuccinin $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\(C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4)(C_{14}\overset{\prime}{H_5}O_2)\end{matrix}\right\}O_6$, in welchem also die drei Atome Wasserstoff des Glycerins durch das zweiatomige Radical der Bernsteinsäure und das einatomige Radical der Benzoesäure vertreten sind. Diese Verbindung zerfällt dann ebenso wie die gewöhnlichen Fette beim Behandeln mit Kali und Wasser in bernsteinsaures und benzoesaures Kali und Glycerin.

Alle diese Verbindungen bezeichnet man mit dem gemeinschaftlichen Namen Glyceride.

Im Wallrath finden sich außer den Glyceriden noch einige andere Körper. Im Bienenwachs sind dagegen keine Glyceride, auch das chinesische oder vegetabilische Wachs, nicht zu verwechseln mit dem sogenannten japanesischen Wachs, ist fast frei von Glyceriden.

Der feste Theil des Wallraths enthält Palmitinsäure-Cetyläther. Dieser leitet sich von einem einsäurigen Alkohol, dem Cetylalkohol oder Aethol $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ab und wird gebildet, indem das darin enthaltene eine Atom vertretbaren Wasserstoffs durch ein Atom des ihm äquivalenten Radicals der Palmitinsäure ersetzt ist. Die Palmitinsäure entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$; der Palmitinsäure-Cetyläther ist demnach $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{31}O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Bei der Zersetzung des Wallraths durch Alkalien bildet sich daher, neben dem Zersetzungsproduct der Glyceride, palmitinsaures Alkali und Cetylalkohol.

Das vegetabilische Wachs besteht im Wesentlichen aus Cerotinsäure-Ceryläther; ebenfalls von einem einsäurigen Alkohol, dem Cerylalkohol $\left.\begin{matrix}C_{54}H_{55}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ abgeleitet. Die Cerotinsäure ist $\left.\begin{matrix}C_{54}H_{53}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, der Cerotinsäure-Ceryläther daher $\left.\begin{matrix}C_{54}H_{55}\\C_{54}H_{53}O_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Das Bienenwachs ist ein Gemenge zweier verschiedener Körper. Bei der Behandlung mit siedendem Alkohol löst sich der eine, er ist Cerotinsäure, während der andere ungelöst bleibt. In diesem ist gleichfalls ein zusammengesetzter Aether, der Palmitinsäure-Mericyläther, dessen Alkohol der Mericylalkohol $\left.\begin{matrix}C_{60}H_{61}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ist. Der Palmitinsäure-Mericyläther, oder der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses, ist daher $\left.\begin{matrix}C_{60}H_{61}\\C_{32}H_{31}O_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Nähere Bestandtheile der Fette. In allen bis jetzt studirten natürlich vorkommenden Fetten finden sich nur einbasische Säuren, deren Radicale die zusammengesetzten Glyceride oder die wenigen anderen erwähnten Verbindungen bilden. Wenngleich Glyceride mit zweibasischen und dreibasischen Säuren künstlich darstellbar sind, so ist doch bislang in allen natürlich gebildeten Fetten noch keine solche Säure nachgewiesen worden. Die einzige Ausnahme von dieser Regel macht die im Ricinusöl vorkommende Sebacylsäure $\left.\begin{matrix}C_{20}\overset{\prime\prime}{H_{16}}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

In größter Menge finden sich die Glyceride der Palmitinsäure, der Stearinsäure und der Oelsäure. Daneben aber andere, welche eine große Anzahl anderer Säuren enthalten. So sind folgende Säuren aus den verschiedenen Fetten darstellbar:

1) Säuren der Fettsäuregruppe:

Buttersäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Valeriansäure	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Capronsäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Oenanthsäure	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Caprylsäure	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Pelargonsäure	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Caprinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Laurinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{24}H_{23}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Myristinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{28}H_{27}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Palmitinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Stearinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Arachinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{40}H_{35}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Cerotinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{54}H_{53}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Melissinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{60}H_{59}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

2) Säuren der Cerylsäuregruppe:

Crotonsäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Angelicasäure	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Moringasäure	$\left.\begin{matrix}C_{31}H_{27}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Hypogäsäure	$\left.\begin{matrix}C_{32}H_{29}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Oelsäure	$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{33}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Döglingsäure	$\left.\begin{matrix}C_{38}H_{35}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Erucasäure oder Brassicasäure	$\left.\begin{matrix}C_{44}H_{41}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Endlich:

Leinölsäure	$\left.\begin{matrix}C_{32}H_{27}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Ricinusölsäure	$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{33}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Alle diese Säuren hier zu beschreiben, würde zu weit führen, wir müssen uns daher darauf beschränken, die drei wichtigsten derselben, die Palmitinsäure, die Stearinsäure, die Oelsäure, und die Leinölsäure und die Hypogäsäure oder Physetölsäure näher zu erörtern. Die Palmitin- und Stearinsäure ist wesentlicher Bestandtheil aller festen Fette, die Oelsäure die aller flüssigen,

die Leinölsäure charakterisirt die sogenannten trocknenden Oele, die Physetölsäure endlich ist ein steter Bestandtheil der verschiedenen Fischthrane.

Palmitinsäure, $C_{32}H_{32}O_4$. Erst in neuerer Zeit wurde nachgewiesen, daß die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast sämmtlicher fester Fette sei und daß das, was früher alle Chemiker als Margarinsäure bezeichneten, im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure ist und sich daher in diese beiden Säuren zerlegen läßt.

Darstellung. Die Palmitinsäure ist in größter Menge im Palmöl enthalten, man wählt daher dieses am zweckmäßigsten als Ausgangspunkt der Darstellung. Palmöl wird mit mäßig concentrirter Natronlauge so lange gekocht, bis alles Fett gelöst und in eine dünne gallertartige Flüssigkeit verwandelt ist. Es wird dadurch die Zersetzung des Fettes bewirkt, indem Glycerin abgeschieden wird und die Säuren sich mit Natron verbinden, oder das Fett wird verseift. Zu der noch warmen Seifenlösung fügt man Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, um die Natronsalze zu zersetzen und die Fettsäuren daraus abzuscheiden. Nach dem Erkalten findet man die noch unreine Palmitinsäure erstarrt auf der sauren wäßrigen Flüssigkeit; man trennt beide, wäscht die Säure mit Wasser, löst sie in siedendem Alkohol und läßt sie krystallisiren. Die Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt und mehrere Male wieder aus Alkohol umkrystallisirt.

Bei Anwendung von gutem Palmöl wird man in vielen Fällen die Säure durch diese Behandlung fast chemisch rein erhalten, oder sie wenigstens zum größten Theil von Oelsäure, Myristinsäure und Laurinsäure befreien können. Eine vollständige Abscheidung der Stearinsäure und Arachinsäure, überhaupt solcher Säuren, deren Kohlenstoffgehalt höher als der der Palmitinsäure ist, gelingt kaum, weil diese Säuren schwerer in Alkohol löslich sind wie die Palmitinsäure, während diese wieder schwerer löslich ist wie die Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt. Es wird daher Stearinsäure im Gemenge mit Palmitinsäure zuerst anschießen, während der Rest der Palmitinsäure mit Oelsäure ꝛc. in die Mutterlauge geht.

Ein Kriterion, und zwar das schärfste, für die Reinheit der einzelnen Fettsäuren ist ihr Schmelzpunkt, indem sie einen um so höheren Schmelzpunkt haben, je höher ihr Kohlenstoffgehalt ist. Dieses Verhalten ist also dem der Löslichkeit in Alkohol conform.

Der Schmelzpunkt der Palmitinsäure ist 62° C. Man untersucht nun eine jede Krystallisation, der Säure auf ihren Schmelzpunkt. So lange dieser unter 62° liegt, wiederholt man die Krystallisation bis er über 62° gelangt ist und also alle unter dieser Temperatur schmelzenden Säuren durch die Mutterlaugen entfernt sind. Man hat dann noch Palmitinsäure mit mehr oder weniger Stearinsäure, und vielleicht Arachinsäure, verunreinigt, denen sich noch geringe Mengen von Myristinsäure und Laurinsäure, wenn diese im Rohmaterial enthalten waren, beimischen, da diese beiden Säuren durch Krystallisation allein niemals vollständig von der Palmitinsäure zu trennen sind. Um alle von einander zu trennen, löst man in heißem Alkohol, leitet Ammoniak bis zur Neutralisation der Säuren ein und vermischt mit einer geringen Menge einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia. Es wird davon nur so viel angewandt, daß etwa $1/_{30}$ der Gesammtmenge der vorhandenen Säuren als unlösliche Magnesiasalze gefällt werden. Man filtrirt die alkoholische Lösung von dem entstandenen Niederschlag ab, wäscht diesen mit Alkohol und fügt zur Mutterlauge wieder dieselbe Menge essigsaurer Magnesia, wodurch man einen zweiten Niederschlag von Magnesiasalz erhält. Dieser wird wieder filtrirt und so nach einander etwa zehn Magnesiasalze dargestellt, worauf man die Mutterlauge bis auf einen kleinen Rest ausfällt.

Die einzelnen Magnesiasalze werden nun für sich in heiße verdünnte Salzsäure eingetragen, wodurch sie zersetzt und die Fettsäuren geschmolzen als ölige Masse abgeschieden werden und beim Erkalten erstarren.

Die ersten Niederschläge sind am reichsten an Stearinsäure, in den folgenden nimmt der Palmitinsäuregehalt immer mehr zu, bis das Magnesiasalz nur Palmitinsäure enthält, während Myristinsäure und Laurinsäure in der letzten Flüssigkeit bleiben. Um sich daher von der Reinheit der aus den einzelnen Niederschlägen abgeschiedenen Säuren zu überzeugen, werden sie nach dem Erstarren in wenig heißem Alkohol gelöst, daraus einmal umkrystallisirt und von der geringen Menge Mutterlauge durch Pressen befreit. Die Krystalle bringt man in ein dünnwandiges Probirröhrchen, stellt in dieses ein sehr empfindliches Thermometer und erwärmt in einem kleinen Becherglase in Wasser sehr langsam und vorsichtig bis zu dem Moment, wo die Schmelzung der Krystalle beginnt, und beobachtet genau die Temperatur. Alle die Antheile, welche einer höheren Temperatur als 62° bedürfen, werden, als mit Stearinsäure verunreinigt, entfernt und dann auch der Schmelzpunkt der zuletzt gefallenen Portion bestimmt. Liegt dieser ebenfalls bei 62°, so hat man reine Palmitinsäure und vereinigt dann Alles, was bei dieser Temperatur schmilzt und bei der geringsten Abnahme auch wieder erstarrt. Alle diese Antheile werden gemeinschaftlich aus Alkohol krystallisirt und sind reine Palmitinsäure.

Eigenschaften. Die Palmitinsäure bildet kleine weiße schuppige Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Ihre Lösung röthet stark Lackmus. Sie schmilzt bei 62°; bei hoher Temperatur kommt sie zum Sieden und ist unzersetzt destillirbar. Der Bruch der geschmolzenen und wieder erstarrten Säure ist blättrig-krystallinisch, ihre Oberfläche blumig. Erhitzt man die Säure mit Natronkalk bis auf 275°, so tritt, so lange der Luftzutritt abgehalten wird, noch keine Zersetzung ein; erst bei höherer Temperatur tritt eine Spaltung ein, indem sich reichlich flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe bilden. Erhitzt man Palmitinsäure mit Glycerin im verschlossenen Glasrohr 24 Stunden lang auf 200° C., so wird Wasser abgeschieden und es bildet sich der dem natürlichen Fett analoge Körper, das Palmitin, indem ein Theil des vertretbaren Wasserstoffs des Glycerins durch das Radical der Palmitinsäure ersetzt wird. Je

nach dem Verhältniß von Säure und Glycerin bildet sich dabei Mono-, Di- oder Tripalmitin.

Monopalmitin $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_6 H_5} \\ C_{32}H_{31}O_2(H_2) \end{matrix}\right\} O_6$. Es entsteht, wenn man Palmitinsäure mit überschüssigem Glycerin 24 Stunden auf 200° erhitzt.

Dipalmitin $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_6 H_5} \\ 2(C_{32}H_{31}O_2)H \end{matrix}\right\} O_6$ bildet sich, wenn man überschüssige Palmitinsäure mit Glycerin 114 Stunden lang auf 100° erhitzt, auch wenn man Monopalmitin mit Palmitinsäure auf 260°, oder wenn man Tripalmitin mit Glycerin auf 200° erhitzt.

Tripalmitin $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_6 H_5} \\ 3(C_{32}H_{31}O_2) \end{matrix}\right\} O_6$ erhält man, wenn man Monopalmitin mit einem großen Ueberschuß von Palmitinsäure 8 Stunden lang auf 250° erhitzt.

Mit den Basen bildet die Palmitinsäure Salze, von denen das Kali-, Natron-, Ammoniaksalz in Wasser und Weingeist löslich und aus letzterem krystallisirbar sind. Die Verbindungen mit Erden oder Metalloxyden sind sämmtlich in Wasser unlöslich, einige der Salze lösen sich in Weingeist oder Aether. Das palmitinsaure Kali und Natron werden, wenn man ihre Lösung mit einer großen Masse kochendem Wasser mischt, zersetzt, indem ein in Wasser unlösliches saures Salz niederfällt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung der Palmitinsäure trocknes Salzsäuregas, so bildet sich der Palmitinsäure-Aethyläther.

Palmitin, Tripalmitin, das Glycerid, welches in allen starren Fetten, so weit diese überhaupt Glyceride sind, vorkommt. Es kann, wie oben erwähnt, künstlich aus Palmitinsäure und Glycerin dargestellt werden und erst als dieses durch Berthelot gefunden war, konnte man seine Eigenschaften genauer studiren, da die Reindarstellung des natürlichen Palmitins kaum oder doch nur sehr schwierig gelingt.

Zur Darstellung aus dem Palmöl wird dieses zunächst möglichst stark gepreßt, um alle flüssigen Bestandtheile abzusondern, worauf man den Rückstand mehrere Male mit Weingeist von 95 Proc. auskocht. In diesem lösen sich die im Palmöl gewöhnlich enthaltenen freien Fettsäuren, während das Palmitin darin unlöslich ist. Den Rückstand löst man in Aether und reinigt das Palmitin durch mehrmaliges Umkrystallisiren. So dargestellt enthält es stets noch Stearin und wahrscheinlich auch noch andere Glyceride, die nicht abzuscheiden sind.

Eigenschaften. Aus der ätherischen Lösung angeschossen bildet es kleine schuppige, perlmutterglänzende Krystalle. Farblos, geruchlos und geschmacklos. Geschmolzen erstarrt es zu einer harten, wachsartigen Masse, ohne auf dem Bruch krystallinische Structur zu zeigen. Bei vorsichtigem Erwärmen schmilzt es bei 46° C., bei weiterer Erhitzung erstarrt es wieder, wird bei 61,7° wieder flüssig, trübt sich dann wieder von sich ausscheidendem Fett und bleibt erst bei 62,8° dauernd flüssig. Bei stärkerer Erhitzung wird es zersetzt und liefert dabei, wie alle Glyceride, das Zersetzungsproduct des Glycerins, das Acrolein, welches sich in Form von scharf riechenden, Auge und Nase heftig reizenden Dämpfen entwickelt.

Stearinsäure, $C_{36}H_{36}O_4$, kommt in größter Menge im Ochsen- oder Hammeltalg und in der Cacaobutter vor. Man kann sie aus diesen durch Verseifen erhalten. Zweckmäßiger nimmt man aber dazu die in Fabriken dargestellte Stearinsäure, welche in fast reinem Zustande zur Kerzenfabrikation verwandt wird. Diese wird mit Natronlauge gekocht, um etwa anhängende Fette vollständig zu verseifen, dann durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, bis die Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt in die Mutterlauge gegangen sind. Um Reste von Palmitinsäure zu entfernen, behandelt man die alkoholische mit Ammoniak neutralisirte Lösung, wie oben bei der Palmitinsäure beschrieben ist, mit alkoholischer essigsaurer Magnesia. Hierbei fällt in den ersten Portionen reine Stearinsäure und nur in den letzten Antheilen kann sich Palmitinsäure ꝛc. finden. Man kann daher bei einer ziemlich reinen Säure die Fällung in etwa vier Portionen vornehmen und wird dann nur im letzten Viertel andere Säuren haben.

Die Stearinsäure schmilzt bei 69,2° C. Es werden daher die Antheile, deren Schmelzpunkt tiefer liegt, beseitigt und die, deren Schmelzpunkt bei der angegebenen Temperatur liegt, als reine Stearinsäure aus Alkohol umkrystallisirt.

Möglicher Weise könnte die Stearinsäure einen höheren als den angegebenen Schmelzpunkt zeigen, sie würde dann noch Arachinsäure oder eine andere noch kohlenstoffreichere Säure enthalten. In diesem Falle würde man genau zu verfahren haben, wie bei der Trennung der Palmitinsäure von der Stearinsäure angegeben ist. Diese Säuren würden dann in die ersten Fällungen übergehen und so entfernt werden.

Eigenschaften. Die Stearinsäure ist der Palmitinsäure in all ihren Eigenschaften und Verbindungen höchst ähnlich, so daß hier im Wesentlichen auf jene verwiesen werden kann. Sie scheidet sich aus ihrer Lösung in Alkohol in weißen schuppigen Krystallen ab, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerer löslich als die der Palmitinsäure sind. Die Säure schmilzt bei 69,2° und erstarrt zu einer krystallinischen Masse mit großblättrigem Bruch. Beim vorsichtigen Erhitzen läßt sie sich in kleinen Quantitäten unverändert destilliren; wird die Erhitzung aber zu weit getrieben, so scheidet sich Kohle ab und es werden gasförmige und flüchtige Zersetzungsproducte gebildet.

Gegen Glycerin verhält sie sich wie die Palmitinsäure. Ihre Salze und Aether sind denen jener Säure analog.

Mischungen der einzelnen starren Fettsäuren zeigen das eigenthümliche Verhalten, daß der Schmelzpunkt derselben nicht der mittlere Schmelzpunkt der Bestandtheile solcher Gemenge ist, sondern zum Theil weit abweichend von dem nach dem Gehalt der Bestandtheile berechneten liegt. Ja, es kann sogar der Schmelzpunkt solcher Gemenge tiefer liegen wie der des am leichtesten schmelzbaren Bestandtheils.

Während z. B. Stearinsäure bei 69,2°, Palmitinsäure bei 62° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt eines Gemenges von gleichen Theilen Stearinsäure und Palmitinsäure bei 56,6°. Es kann sogar der Fall eintreten, daß der Schmelzpunkt eines Gemisches von zwei Säuren durch den Zusatz einer dritten Säure, deren Schmelzpunkt nicht allein weit höher als der des Gemenges, sondern auch als der der beiden Bestandtheile liegt, noch erniedrigt wird. So schmilzt z. B. ein Gemenge von 30 Th. Palmitinsäure (62°) und 70 Th. Myristinsäure (53,8°) bei 46,2°. Fügt man nun zu 20 Th. dieses Gemenges noch 4 Th. Stearinsäure (69,2°), so wird der Schmelzpunkt nicht allein nicht erhöhet, sondern er sinkt sogar auf 43,8°. Ehe man daher aus dem Schmelzpunkt allein auf die Reinheit oder Unreinheit einer der Säuren schließt, hat man stets eine Krystallisation aus Alkohol vorzunehmen. War die Säure rein, so wird der Schmelzpunkt derselbe bleiben; hatte man es mit einem Gemenge von verschiedenen Säuren zu thun, so wird der Schmelzpunkt ein anderer und zwar in den meisten Fällen ein höherer geworden sein.

Ueber die Schmelzpunkte der Säuregemenge sind von Heintz zahlreiche Beobachtungen angestellt (Ann. Chem. Pharm. 92, 295), von denen hier nur die für die Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure folgen mögen.

Ein Gemisch von:

Stearinsäure	und Palmitinsäure		
100 Th.	0 Th.	schmilzt bei	69,2°
90 „	10 „	„ „	67,2
80 „	20 „	„ „	65,3
70 „	30 „	„ „	62,9
60 „	40 „	„ „	60,3
50 „	50 „	„ „	56,6
40 „	60 „	„ „	56,3
35 „	65 „	„ „	55,6
32,5 „	67,5 „	„ „	55,2
30 „	70 „	„ „	55,1
20 „	80 „	„ „	57,5
10 „	90 „	„ „	60,1
0 „	100 „	„ „	62,0

Palmitinsäure	und Myristinsäure		
100 Th.	0 Th.	schmilzt bei	62,0°
95 „	5 „	„ „	61,1
90 „	10 „	„ „	60,1
80 „	20 „	„ „	58,0
70 „	30 „	„ „	54,9
60 „	40 „	„ „	51,5
50 „	50 „	„ „	47,8
40 „	60 „	„ „	47,0
35 „	65 „	„ „	46,5
32,5 „	67,5 „	„ „	46,2
30 „	70 „	„ „	46,2
20 „	80 „	„ „	49,5
10 „	90 „	„ „	51,8
0 „	100 „	„ „	53,8

Stearinsäure	und Myristinsäure		
0 Th.	100 Th.	schmilzt bei	53,8°
10 „	90 „	„ „	51,7
20 „	80 „	„ „	47,8
30 „	70 „	„ „	48,2
40 „	60 „	„ „	50,4
50 „	50 „	„ „	54,5
60 „	40 „	„ „	59,8
70 „	30 „	„ „	62,8
80 „	20 „	„ „	65,0
90 „	10 „	„ „	67,1
100 „	0 „	„ „	69,2

Stearin, Tristearin. Dem Palmitin sehr ähnlich, kommt mit diesem gemeinschaftlich in den starren Fetten vor. Es läßt sich aus Hammeltalg, jedoch nicht chemisch rein, darstellen, indem man den Talg schmilzt und unter starkem Umschütteln in kleinen Quantitäten so viel Aether zufügt, bis die Masse beim Erkalten die Consistenz des Schmalzes erlangt. Sobald man nicht so viel Aether zufügt, daß Alles gelöst wird, wird das Olein und Palmitin zuerst aufgenommen, weil diese leichter löslich sind wie das Stearin, welches dann fast rein zurückbleibt und durch Pressen von der ätherischen Lösung der übrigen Fette getrennt wird. Die beim wiederholten Pressen zurückbleibende körnige Masse wird in siedendem Aether gelöst und daraus mehrere Male umkrystallisirt. Es bleibt dann ein mit etwas Palmitin gemischtes Stearin zurück.

Chemisch rein soll das Stearin aus dem Talg von Brindonia indica durch Krystallisation aus Aether erhalten werden können.

Künstlich stellt man es nach Berthelot dar, indem man 1 Th. Glycerin mit 30 bis 40 Th. Stearinsäure unter hohem Druck lange Zeit auf 270° erhitzt. Das feste Product wird geschmolzen, mit etwas Aether vermischt und mit Kalkhydrat gemengt auf 100° erwärmt, wobei die im Ueberschuß angewandte Stearinsäure in Kalkseife verwandelt wird. Aus dieser zieht man das Stearin mit siedendem Aether aus und läßt es aus der Flüssigkeit krystallisiren.

Eigenschaften. Kleine perlmutterglänzende Krystalle, farblos, geschmacklos und geruchlos. Erstarrt nach dem Schmelzen zur harten, zerreiblichen, wachsglänzenden Masse. In gewöhnlichem Weingeist unlöslich, in siedendem Alkohol von 97 Proc. dagegen löslich. Leicht löslich in siedendem Aether, aus welchem es aber beim Erkalten fast vollständig in Krystallen wieder abgeschieden wird.

Das Stearin zeigt dieselbe Eigenthümlichkeit beim Schmelzen wie das Palmitin. Es wird zuerst bei 55° flüssig, erstarrt wieder und schmilzt bei 71,6° zum zweiten Male. Läßt man es dann erkalten, so erstarrt es dauernd bei 70°; erhitzt man es aber bis auf 76°, so bleibt es flüssig bis die Temperatur auf 55° gesunken ist.

Bei starkem Erhitzen liefert das Stearin gasige und flüssige Producte, neben Acrolein.

Oelsäure, $C_{36}H_{34}O_4$. Sie findet sich in fast allen nicht trocknenden Fetten, in größter Menge in den flüssigen, den Oelen. Zu ihrer Darstellung verseift man ein nicht trocknendes Oel, Olivenöl, Mandelöl mit Natronlauge, zersetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure und trennt die Fettsäuren von dem Glycerin ꝛc. durch Auswaschen. Man hat dann eine rohe Oelsäure, die noch mehr oder weniger Stearin- und Palmitinsäure, Farbstoffe und Oxydationsproducte der Oelsäure enthält. Um die beiden ersteren zu entfernen, digerirt man mehrere Stunden lang mit Bleioxyd bei 100°, mit dem sich zunächst die Stearin- und Palmitinsäure und erst zuletzt die Oelsäure verbindet. Wendet man daher eine zur Neutralisation nicht genügende Menge Bleioxyd an, so behält man freie Oelsäure, während

alle Palmitinsäure und alle Stearinsäure neben einem gewissen Quantum der Oelsäure an Blei gebunden sind. Man übergießt dieses Gemenge mit kaltem Aether, worin die freie Oelsäure und das ölsaure Bleioxyd sich lösen, während die beiden anderen Bleisalze zurückbleiben. Die abfiltrirte ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wodurch das ölsaure Bleioxyd zersetzt wird, während sich Chlorblei abscheidet; dieses sinkt als schwer lösliche Krystalle in der wäßrigen Schicht zu Boden, die Oelsäure schwimmt auf derselben und bleibt im Aether gelöst, von dem sie durch Destillation getrennt wird. Zur Abscheidung der Farbstoffe und Oxydationsproducte löst man die Oelsäure in verdünntem wäßrigem Ammoniak und fällt durch Chlorbaryum ölsauren Baryt, der zunächst mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und mit heißem Alkohol digerirt wird. Der ölsaure Baryt ist im heißen Alkohol schwer löslich, das Gelöste scheidet sich beim Erkalten fast vollständig ab. Man muß daher das rohe Barytsalz wiederholt mit Alkohol digeriren, ohne jedoch die Flüssigkeit zum Kochen zu bringen, weil das Salz in kochendem Alkohol zu einer klebrigen, zähen Masse schmilzt, die dann schwierig in Lösung zu bringen ist. Die Krystalle werden noch ein bis zwei Mal aus Alkohol krystallisirt und schließlich bei einer 8 bis 10° nicht übersteigenden Temperatur mit Weinsäure zersetzt, wobei die Oelsäure als farblose ölige Flüssigkeit sich auf der Oberfläche sammelt und durch Waschen mit Wasser von anhängender Weinsäure befreit wird.

Eigenschaften. Die reine Oelsäure erstarrt bei 4° zu einer blendend weißen, schön krystallinischen Masse, die einmal erstarrt noch bei einer Temperatur von 14° fest bleibt. Sie ist geruch- und geschmacklos und reagirt im reinen Zustande selbst in alkoholischer Lösung nicht sauer. Im luftleeren Raume ist sie ohne Zersetzung destillirbar. Die krystallisirte Säure ist an der Luft unveränderlich. Im flüssigen Zustande absorbirt sie aber schon bei 10° viel Sauerstoff, färbt sich, wird ranzig und läßt dann beim Abkühlen viel nicht fest werdende Flüssigkeit zurück. Bei 15° absorbirt sie in 14 Tagen ihr zwanzigfaches Volum Sauerstoff. Erwärmt man sie um ein Weniges über 400°, so bräunt sie sich stark und wird bei stärkerem Erhitzen vollständig unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen, Kohlensäure und Wasserdampf zersetzt. In dem Destillate findet sich viel Sebacylsäure $C_{20}H_{18}O_8$, welche beim Abkühlen des Destillats in schönen, Benzoesäure sehr ähnlichen Krystallen anschießt. Das Auftreten der Sebacylsäure beim Erhitzen ist für alle Oelsäure haltende Fette charakteristisch, so daß die Anwesenheit oder Abwesenheit der Sebacylsäure im Destillate zugleich die Gegenwart der Oelsäure nachweist.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird die Oelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Palmitinsäure und Essigsäure, die mit dem Kali vereinigt bleiben, gespalten:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{36}H_{33}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Oelsäure.}} + 2\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O_2\right)}_{\text{Kalihydrat.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Palmitinsaures Kali.}} +$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsaures Kali.}} + \underbrace{2H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Diese Zersetzung geht so einfach und glatt vor sich, daß man sie mit Vortheil zur Darstellung von reiner Palmitinsäure benutzen kann.

Die Oelsäure verbindet sich mit den Basen zu Salzen, von denen die der Alkalien leicht in Wasser löslich sind und meistens weiche, schmierige Massen bilden. Die Salze der Erden und Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Die letzteren können theils durch Digestion der Oxyde oder Erden mit der Säure, theils durch Zersetzung der Alkalisalze erhalten werden.

Das ölsaure Bleioxyd ist der wesentliche Bestandtheil des gewöhnlichen Bleipflasters der Officinen. Die ölsauren Alkalien, im Gemenge mit stearinsauren und palmitinsauren Alkalien, sind die Seifen. Diese sind um so weicher, je mehr ölsaure Kalisalze, desto härter, je mehr stearin- oder palmitinsaure Natronsalze sie enthalten. Die Natronseifen sind im Allgemeinen hart, selbst die an ölsaurem Natron reiche aus Olivenöl dargestellte Seife ist hart. Gegen Glycerin und Alkohol verhält sich die Oelsäure wie die Palmitin- und Stearinsäure. Mit ersterem bildet sie beim Erhitzen im verschlossenen Rohr Mono-, Di- und Triolein; mit letzterem unter Einwirkung von Salzsäure Oelsäure-Aethyläther.

Eine eigenthümliche Veränderung erleidet die Oelsäure durch Einwirkung von Untersalpetersäure, sie wird dadurch in eine andere ihr isomere, ihr also ganz gleich zusammengesetzte Säure, die Elaidinsäure, verwandelt, die in ihren Eigenschaften gänzlich von ihr abweicht. Die Untersalpetersäure wird dabei nicht verändert, es geht nichts von ihr in die Bestandtheile der neuen Säure über und es bleibt sich ganz gleich, ob die Einwirkung längere oder kürzere Zeit fortgesetzt wurde. Alle Oleinsäure enthaltenden flüssigen Fette zeigen dasselbe Verhalten, sie werden durch Untersalpetersäure oder durch Substanzen, die bei ihrer gegenseitigen Zersetzung Untersalpetersäure liefern können, in das entsprechende Glycerid, Elaidin, verwandelt, welches sich dadurch äußert, daß die vorher flüssigen Fette in ganz kurzer Zeit fest werden. Die flüssigen Fette dagegen, welche keine Oelsäure enthalten, also die trocknenden Oele, Leinöl, Mohnöl, Buchöl, Wallnußöl, Hanföl, zeigen dieses Verhalten nicht und können dadurch von den nicht trocknenden Oelen unterschieden werden.

Zur Darstellung der Elaidinsäure leitet man fünf Minuten lang salpetrige Säure durch reine Oelsäure und läßt erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt darauf in Verlauf einer halben Stunde zu einer großblättrigen, krystallinischen Masse, welche mit heißem Wasser gewaschen und dann in wenig kochendem Alkohol gelöst und umkrystallisirt wird.

Die reine Elaidinsäure bildet schöne weiße Krystalle, von manchmal zwei Zoll Größe. Sie schmilzt erst bei 44° und reagirt in ihren Lösungen stark sauer. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht lös-

lich. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen und Anwendung kleiner Quantitäten ist sie unzersetzt destillirbar. Bei stärkerer Erhitzung wird sie zum Theil in gasförmige Producte zerlegt. Das Destillat enthält aber, wenn die Säure rein war, keine Sebacylsäure, unterscheidet sich also hierdurch von dem Destillat der Oelsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verhält sie sich wie Oelsäure.

Mit den Alkalien bildet sie in Wasser und Alkohol lösliche, krystallisirbare Salze. Das Baryt-, Blei- und Silbersalz sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich.

Olein, Triolein, der wesentliche Bestandtheil aller nicht trocknenden Oele, das Glycerid der Oelsäure.

Mandelöl wird anhaltend einer Temperatur von — 10° ausgesetzt, wobei die Glyceride der starren Fettsäuren sich fast vollständig abscheiden und durch Abpressen getrennt werden können. Das flüssig Bleibende wird in siedendem absolutem Alkohol gelöst und nochmals stark abgekühlt, wobei sich etwa noch zurückgebliebene Reste von Stearin und Palmitin abscheiden. Die Flüssigkeit wird mit Wasser gekocht, wodurch aller Alkohol und Riechstoffe entfernt werden. Die ölige Schicht wird dann vom Wasser getrennt, durch Thierkohle filtrirt, um Farbstoffe zu entfernen, und im luftleeren Raume neben Schwefelsäure getrocknet.

Künstlich darstellbar aus Glycerin und Oelsäure wie das Stearin.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ein farbloses, geschmack- und geruchloses Oel, welches noch nicht bei — 10° erstarrt. In Berührung mit der Luft nimmt es Sauerstoff auf, wird ranzig und enthält dann freie Oelsäure. Im luftleeren Raume ist es unzersetzt flüchtig. Beim starken Erhitzen bei Zutritt der Luft geht ein Theil unzersetzt über, ein Theil wird dabei zersetzt und liefert Acrolein in großer Menge. Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure wird es fest und in Elaidin, das Glycerid der Elaidinsäure, verwandelt.

Leinölsäure, $C_{32}H_{28}O_4$, kommt als Glycerid im Leinöl und wahrscheinlich in allen trocknenden Oelen vor. Zu ihrer Darstellung wird Leinöl oder Mohnöl mit Natronlauge gekocht, bis eine vollständige Zersetzung und Seifenbildung eingetreten ist, alsdann sättigt man die Flüssigkeit so weit mit Kochsalz, bis die in dem kochsalzhaltigen Wasser unlösliche Seife sich abgeschieden und an die Oberfläche begeben hat. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgegossen, die Seife unter Zusatz von etwas Natronlauge wieder in heißem Wasser gelöst und durch Zusatz von Kochsalz von Neuem abgeschieden. Die so gereinigte Säure wird in Wasser gelöst, mit Chlorcalcium zersetzt, wodurch die Kalksalze der vorhandenen Fettsäuren gefällt werden; diese werden nach dem Waschen und Abpressen mit Aether übergossen, in welchem sich der leinölsaure Kalk löst, während die Kalksalze der festen Fettsäuren ungelöst bleiben. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei die Säure abgeschieden und im Aether gelöst bleibt, während Chlorcalcium in die wäßrige Lösung geht. Die ätherische Flüssigkeit wird von der darunter stehenden wäßrigen abgehoben und bei möglichst geringer Wärme im Wasserstoffstrome so weit abdestillirt, bis der Aether verdunstet ist. Die zurückbleibende Leinölsäure ist dunkelgelb, also noch nicht rein. Sie wird in Alkohol gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt. Das Barytsalz wird mit Wasser gewaschen, abgepreßt, in kochendem Aether gelöst und aus Aether mehrmals umkrystallisirt. So gereinigt wird das Barytsalz mit Aether übergossen, mit Salzsäure zersetzt und die ätherische Lösung destillirt, worauf man die zurückbleibende Säure im luftleeren Raume über Schwefelsäure und einem Gemenge von Kalk und Eisenvitriol, welches bestimmt ist etwa eindringenden Sauerstoff zu absorbiren, trocknet.

Eigenschaften. Die Leinölsäure ist ein schwach gelbliches Oel, welches noch nicht bei — 18° erstarrt. Sie reagirt sauer, hat einen anfangs milden, dann kratzenden Geschmack. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. In Berührung mit der Luft absorbirt sie begierig Sauerstoff und verwandelt sich schließlich in eine harte harzartige (Firniß), oder bei nicht langer Einwirkung schmierige Masse. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation bildet sich keine Sebacylsäure, auch wird sie durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure nicht in Elaidinsäure verwandelt.

Mit Basen verbindet sich die Leinölsäure zu Salzen, die aber wenig Charakteristisches haben, zum Theil schwierig krystallisirt zu erhalten sind und leicht in Gemenge von basischen und sauren Salzen zerfallen.

Physetölsäure, wahrscheinlich identisch mit der genauer studirten Hypogäsäure, $C_{32}H_{30}O_4$. Die erstere ist aus dem flüssigen Theile des Wallrathöls, die zweite aus dem Fette der Erdnuß, Arachis Hypogaea, dargestellt. In ihren Zusammensetzungen und Eigenschaften ist sie der Oelsäure verwandt, sie ist ein Glied der Oelsäure- oder Cerylsäurereihe. Zu der Oelsäure steht sie in demselben Verhältniß wie die Palmitinsäure zur Stearinsäure, d. h. sie ist ihr homolog und enthält C_4H_4 weniger als jene. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Glycerid dieser Säure einen wesentlichen Bestandtheil der Fischthrane ausmacht. Die Darstellung gelingt am leichtesten aus dem Erdnußöl. Das Oel wird verseift, aus der Seife die Säuren durch Salzsäure geschieden. Diese werden in Alkohol gelöst, mit Ammoniak gesättigt und mit essigsaurer Magnesia versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Im Filtrat ist noch die Hypogä- oder Physetölsäure enthalten, diese wird durch Zusatz von in Alkohol gelöstem basisch essigsaurem Blei nach längerem Stehen abgeschieden und dann filtrirt und gepreßt. Das Bleisalz wird in Aether gelöst und von dem Ungelösten abfiltrirt. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure zersetzt, vom Chlorblei abfiltrirt und der Aether durch Destillation bei möglichst niedriger Temperatur entfernt. Der Rückstand erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche in Alkohol aufgenommen und aus diesem mehrfach umkrystallisirt wird.

Eigenschaften. Die so dargestellte reine Säure bildet farblose nadelförmige Aggregate, schmilzt bei 34

bis 35°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nimmt an der Luft Sauerstoff auf und wird dadurch gefärbt. Die durch den Sauerstoff veränderte Säure ist schwer zum Krystallisiren zu bringen und bleibt selbst bei niederen Temperaturen noch flüssig. Beim Erhitzen verhält die Säure sich wie Oelsäure und liefert unter den Zersetzungsproducten auch die Sebacylsäure. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure wirken auf die Physetölsäure ebenso wie auf die Oelsäure; nach kurzer Zeit tritt Erstarrung ein und die Säure ist in eine isomere Modification verwandelt. Diese mit der Physetölsäure gleich zusammengesetzte Säure wurde von Cladwell und Gößmann zuerst dargestellt, sie nannten sie Gäidinsäure. Die Bildung dieser Säure gelingt namentlich gut, wenn man mit frischer, noch keinen Sauerstoff absorbirt habender Physetölsäure arbeitet, während das veränderte Material die Umwandlung nicht zeigt.

Eintheilung und Classification der Fette.

Eine genaue Classification der Fette nach ihrer chemischen Zusammensetzung und nach ihren physikalischen Eigenschaften bietet manche Schwierigkeiten, da es absolut kein Fett giebt, welches nur eine einfache chemische Verbindung enthielte, weil in den physikalischen Eigenschaften so mannigfache und allmälige Uebergänge stattfinden, daß man mitunter in Zweifel sein kann, welcher Classe man dieses oder jenes Fett einverleiben soll. Man hat früher Fette des Thierreichs und des Pflanzenreichs unterschieden, also ihren Ursprung zur Eintheilung benutzt. Später legte man der Classification ausschließlich die physikalischen Eigenschaften zu Grunde und unterschied Fette, Schmalze und Oele. Beide Eintheilungsmethoden gewähren jedoch durchaus keinen Vortheil, denn bei der ersten kommen vielfache Fälle vor, wo einander ganz ähnliche Substanzen in beiden Gruppen sich finden, während andererseits ein und dieselbe Gruppe auch wieder ganz verschiedene Substanzen umfaßt. Eben so wenig Gewähr bildet die Eintheilung in Fette, Schmalze und Oele. Es trifft sie derselbe Vorwurf wie die vorige, sodann aber auch noch der, daß der Begriff von Fett und Schmalz durchaus nicht anders definirbar wird, als indem man Fett alles das, was bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, Schmalz alles das, was bei gewöhnlicher Temperatur weich ist, nennt. Wo ist aber eine Grenze von fest und weich zu finden, was ist unter gewöhnlicher Temperatur zu verstehen? Die Butter ist bei gewöhnlicher Temperatur ein festes Fett zu nennen, steigt die Wärme aber auch nur um wenige Grade, so wird sie zum Schmalz; ja bei derselben Temperatur ist die eine Buttersorte festes Fett, während die andere Sorte unzweifelhaft ein Schmalz ist.

Ganz streng durchführbar ist keine Classification der Fette. Es scheint jedoch, daß die folgende, welche zugleich die chemischen wie physikalischen Eigenschaften berücksichtigt, gewisse Vortheile bietet. Wir unterscheiden demnach:

I. Feste Fette:

A. Glyceride. Vorwaltende Bestandtheile: Stearin, Palmitin mit mehr oder weniger Olein, neben diesen die Glyceride der mannigfachsten Fettsäuren enthaltend. Hammeltalg, Ochsentalg, Cocosnußöl, Palmöl, Muscatbutter, Schweineschmalz, Gänsefett.

B. Nicht-Glyceride. Vorwaltende Bestandtheile: Verschiedene Fettsäure-Aether und -Alkohole, Bienenwachs, Vegetabilisches Wachs, der feste Theil des Wallraths.

II. Flüssige Fette oder Oele:

A. Glyceride der Oelsäure. Nicht trocknende Oele. Vorwaltender Bestandtheil Olein. Mandelöl, Eieröl, Olivenöl ꝛc.

B. Glyceride der Leinölsäure oder ähnlicher Säuren. Trocknende Oele. Leinöl, Mohnöl, Hanföl ꝛc.

C. Glyceride der Physetölsäure oder ähnlicher Säuren. Der flüssige Theil des Wallraths, die verschiedenen Fischthrane.

I. Feste Fette. Allgemeine Gewinnungsmethoden. Die festen Fette sind meistens in thierischen oder pflanzlichen Geweben eingeschlossen, so der Talg im Zellgewebe der Thiere, so das Fett der Cocosnüsse in dem fleischigen Theil der Frucht. Zur Gewinnung der Fette dienen zwei verschiedene Methoden.

1) Das Ausschmelzen mit oder ohne Zusatz von Wasser, hauptsächlich bei den thierischen Fetten und überall da angewandt, wo große Mengen von Fett von verhältnißmäßig wenig fremder Substanz zu trennen sind; das Ausschmelzen unter Zusatz von viel Wasser läßt auch die Gewinnung mancher Pflanzenfette erreichen, indem die das Fett umschließenden Zellen durch die Expansion zersprengt werden und das Fett austreten lassen, letzteres sammelt sich dann an der Oberfläche, während die specifisch schwereren Pflanzentheile im Wasser zu Boden sinken oder darin suspendirt bleiben, so daß eine mechanische Trennung des Fettes statthaben kann.

2) Das Auspressen, anwendbar für fettreiche Pflanzentheile, welche vorher bis über den Schmelzpunkt des Fettes erwärmt werden, so daß sie letzteres dann ausfließen lassen.

Das Ausschmelzen ist die für die festen Fette charakteristische Gewinnungsmethode, während das Auspressen vorzugsweise für die flüssigen Fette angewandt wird. Es werden daher in diesem Abschnitt, beim Talg, die verschiedenen Methoden des Ausschmelzens, im folgenden Abschnitt, bei den Oelen, die Methoden des Pressens beschrieben werden.

A. **Glyceride. — Talg.** Unter diesem Namen vereinigt man eine große Anzahl verschiedener Fette, so namentlich das Ochsen-, Schaf-, Ziegen-, Hirschfett. Sie bestehen zum größten Theil aus Stearin, mit mehr oder weniger Palmitin und Olein gemischt, einige derselben enthalten noch andere Substanzen, die ihnen dann charakteristische Eigenschaften ertheilen. Die verschiedenen Talgarten lassen sich sämmtlich zu denselben technischen Zwecken verwenden. Zur Kerzenbereitung eignet sich der Talg am besten, welcher am festesten ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß der Talg um so fester werde, je mehr trockenes Futter die Thiere erhalten, sie liefern

bei Heu- und Strohfütterung einen besseren Talg, als bei Grünfutter.

Die Consistenz, Farbe und der Geruch der verschiedenen Talgarten hängen theils von der Art des Thieres, theils von seinem Futter, theils von dem Klima, in welchem es lebt, ab; im Allgemeinen kann man annehmen, daß die männlichen Thiere ein festeres Fett haben als die weiblichen. Gutes Fett kann man nur von gesunden Thieren gewinnen; das Winterfett ist besser als das Sommerfett. Das thierische Fett ist um so fester, je weiter entfernt es von der Oberfläche des Körpers abgelagert ist, und die Zartheit des das Fett enthaltenden Zellgewebes steht in geradem Verhältniß zu der Festigkeit desselben. Das Fett der in warmen und tropischen Gegenden lebenden Thiere ist fester als das der Thiere der kalten Gegenden und der Polarländer.

Die neutralen Fette schmelzen immer bei einer niedrigeren Temperatur, wie die durch Verseifung daraus darzustellenden Säuren; der Schmelzpunkt variirt aber bei demselben Thiere an manchen verschiedenen Theilen seines Körpers. Sie sind im reinen, frischen Zustande geschmack- und fast geruchlos; bei Berührung mit der Luft nehmen sie aber bald einen unangenehmen Geruch an, sie werden ranzig. Ihr specifisches Gewicht ist niedriger wie das des Wassers. In Alkohol sind sie schwer löslich, ganz unlöslich in Wasser. Das Fett der Fleischfresser ist gewöhnlich weich und von eigenthümlichem Geruch; das der Wiederkäuer ist fast geruchlos. Bei gut gefütterten jungen Thieren ist das Fett weiß, bei alten Thieren färbt es sich gelb und seine Quantität nimmt ab. Im hungernden Zustande verschwindet das Fett ebenfalls, es wird dabei zur Respiration verwandt und dient, so lange es noch vorhanden ist, zur Verzögerung des Todes.

Die folgenden thierischen festen Fette sind näher untersucht worden, einige haben nur wissenschaftliches Interesse, andere werden in großen Massen zu vielerlei Zwecken verwandt:

	Schmelzpunkt.
Dachsfett	30°
Ochsentalg	37
Kalbsfett	57
Kameelfett	55
Butter der Kuh	27
Hundefett	27
Elephantenfett	28
Fuchsfett	54
Hasenfett	47,5
Schweineschmalz	27
Pferdefett	60
Menschenfett	25
Ziegenfett	25
Stearin aus Menschenfett	49
„ „ Hammeltalg	43
„ „ Ochsentalg	44
„ „ Schweineschmalz	43

Die vier letzten mit Stearin bezeichneten Fette sind nicht reines Stearin, sondern das beim Abpressen des flüssigen Theils zurückbleibende feste Fett; das reine Stearin schmilzt erst bei 60°.

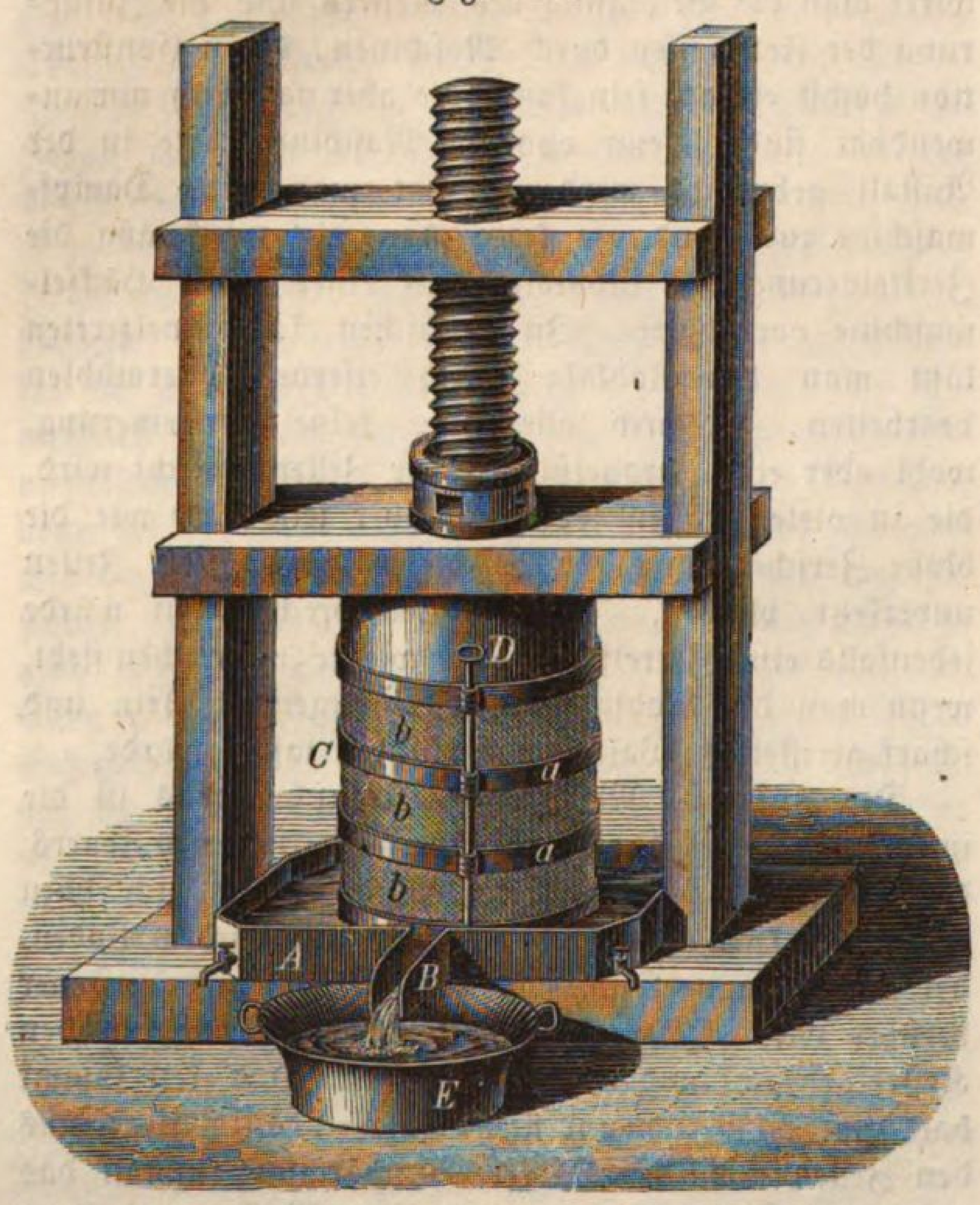
Gewinnung des Talgs. Manche Sorten von Talg finden sich im Handel in vollkommener Reinheit, so der russische ꝛc. und sind so zu allen Zwecken unmittelbar verwendbar. Meistens wird der Talg aber von Schlächtereien angekauft und ist dann noch mit allen Hauttheilen und den Geweben des Thierkörpers vermischt, welche häufig bereits im Zustande der Fäulniß begriffen sind und in Folge dessen einen unerträglichen Geruch verbreiten. Dieser Geruch tritt beim Erwärmen doppelt hervor, so daß das Ausschmelzen des Talges eine höchst lästige Operation wird. Um sich selber und seine Nachbarschaft davor zu bewahren, hat man manche Vorsichtsmaßregeln angewandt, die ihren Zweck mehr oder weniger gut erfüllen.

Da der Talg nicht bloß mit den Gewebstheilen gemengt, sondern in häutigen Zellen eingeschlossen ist, so ist eine vorbereitende Operation erforderlich, um das Ausfließen zu erleichtern. Diese besteht aus einer mechanischen Zerkleinerung und wird durch Zerschneiden und Zerreißen bewirkt. Zum Zerschneiden bedient man sich eines langen Messers, dessen Klinge an dem einen Ende durchbohrt und um einen auf einem Tisch befestigten Stift senkrecht gegen die Ebene des Tisches drehbar ist. Der Griff des Messers wird mit der einen Hand gefaßt, während die andere Hand die Fettmassen zuführt. Weit zweckmäßiger und weniger gefährlich bewirkt man die Bewegung des Messers und die Zuführung der Fettmassen durch Maschinen, deren Construction höchst einfach sein kann, die aber natürlich nur anwendbar sind, wenn ohnehin Maschinenkräfte in der Anstalt gebraucht werden. Hat man keine Dampfmaschine zur Hand, so kann man sehr zweckmäßg die Zerkleinerung des Rohtalgs mit einer guten Häckselmaschine vornehmen. In englischen Talgschmelzereien läßt man den Rohtalg durch eiserne Kollermühlen bearbeiten, wodurch allerdings keine Zerkleinerung, wohl aber eine Zerquetschung der Zellen erreicht wird, die in vielen Fällen wohl effectiver sein wird wie die bloße Zerschneidung, da bei dieser immer viele Zellen unverletzt bleiben. Am zweckentsprechendsten würde jedenfalls eine Zerreißung sein, wie sie zu erreichen steht, wenn man den Rohtalg durch ein liegendes, fein und scharf geriffeltes Walzenpaar passiren lassen würde.

Die einfachste Methode des Talgschmelzens ist die im offenen Kessel durch Erhitzung mittelst freien Feuers, das **trockne Schmelzen.** Man bedient sich dazu eines kupfernen cylindrischen Kessels mit flachem Boden, der so eingemauert ist, daß nur der Boden vom Feuer berührt wird. Der zerkleinerte Rohtalg wird in den Kessel gebracht und allmälig erhitzt. Das Fett kommt bald zum Schmelzen und fließt, so weit es frei liegt, aus den Zellen aus, bei stärkerer Erwärmung nimmt das neben dem Fett stets in den häutigen Massen enthaltene Wasser Dampfform an und zersprengt dadurch seine Umhüllungen, welche in dem Maße, als sie ihr Wasser verlieren, dichter werden und sich mehr und mehr zusammenziehen und so auf das flüssige Fett einen gewissen Druck ausüben, es gewissermaßen auspressen. Während der ganzen Dauer der Erhitzung muß die Fettmasse durch Umrühren mittelst eines hölzernen Spatels in fortwährender Bewegung erhalten werden, damit die häutige Substanz sich nicht am Boden des Kessels ablagere, dort zu stark erhitzt werde und verbrenne. Nach und nach erreicht die Temperatur des Wassers den Siedpunkt, wodurch die ganze Fettmasse zu kochen

scheint. Dieses wird bis zur vollständigen Verdunstung des Wassers unterhalten, wodurch die Hautsubstanz ihre Elasticität verliert und sich dann leicht vom Fett trennen läßt. Sobald das Fett ruhig fließt und an der Oberfläche klar erscheint, dämpft man das Feuer und schreitet zur Klärung. Man senkt ein Blechsieb mit feinen Oeffnungen in den Kessel ein und schöpft mit einer Kelle das flüssige Fett aus diesem Siebe in einen neben dem Kessel befindlichen Behälter, indem man es zuvor durch einen Sack von grobem Leinen, der in einem Korbe über diesem Behälter hängt, fließen läßt, um alle Verunreinigungen, so weit es möglich ist, zu beseitigen. Hat man alles Fett so abgefüllt und die am Boden des Kessels befindlichen, zusammengeschrumpften häutigen Massen oder **Griesen, Grieben**, durch Zusammendrücken von Fett befreit, so füllt man auch diese in den Sack über, wodurch freiwillig noch etwas Fett abfließt. Der Rest des Fettes wird durch Abpressen der Grieben gewonnen. Man bedient sich dazu einer gewöhnlichen Spindelpresse. Eine verbesserte Griebenpresse ist in Fig. 647 dargestellt. *A* ist ein kastenförmiger Behälter aus Eisenblech, mit einer Schnauze *B* versehen, durch welche das Fett in den Behälter *E* fließt. Der mit den Grieben gefüllte Sack kommt in den Cylinder *C*, der aus zwei, mittelst des Scharniers *b* verbundenen und daher zu öffnenden Hälften besteht; er ist entweder aus starkem Eisendrahtgeflecht oder aus fein durchlöchertem Blech angefertigt und wird durch die eisernen Schienen *a* verstärkt. Der Preßstempel *D* wird durch eine starke eiserne Spindel, welche in, in den Querbalken des Gestells angebrachten Schraubengängen geht, herabgedrückt und übt einen kräftigen Druck auf die Grieben aus, wodurch das noch in denselben enthaltene Fett zum Ausfließen gebracht wird. Um die Erstarrung des Fetts während des Pressens zu verhüten, kann man die Presse an einem warmen Ort aufstellen oder zweckmäßiger den Cylinder *C* mit einem Dampfmantel umgeben, in welchem während der Pressung am besten Hochdruckdampf enthalten ist und seine Wärme auf die Preßmasse ausströmt.

Fig. 647.



Die abgepreßten Grieben können als Futter für Schweine oder Hunde gebraucht werden, oder finden in der Blutlaugensalzfabrikation Verwendung.

Für viele Zwecke ist das Fett in diesem Zustande hinreichend rein, für die Anfertigung von guten Talgkerzen bedarf es aber noch einer **Läuterung**. Man bringt es zu dem Behuf nach dem Erstarren in den Kessel zurück, fügt Wasser hinzu und erhitzt bis zum Kochen des Wassers, wobei das Fett und das Wasser ununterbrochen gerührt werden. Nachdem das Wasser etwa eine Stunde lang gekocht hat, entfernt man das Feuer, bedeckt den Kessel und überläßt nun das Ganze einige Zeit der Ruhe. Alle im Fett noch enthaltenen Unreinigkeiten senken sich zu Boden, vertheilen sich theils im Wasser, theils lagern sie sich in der untersten Schicht des Fettes ab. Von dieser schöpft man das klare Fett mit Sorgfalt ab und gießt es durch ein feineres leinenes Tuch in einen hölzernen Kübel oder ein Metallgefäß.

Das zweimalige Schmelzen des Fettes kann man umgehen, sobald man zwei Kessel zu seiner Verfügung hat. Man läßt dann nach dem Ausschmelzen das noch heiße Fett in den zweiten Kessel fließen, in welchem sich siedendes Wasser befindet, und nimmt die Läuterung gleich mit dem heißen flüssigen Fett vor.

Der geläuterte Talg soll eine rein weiße Farbe haben, sehr häufig jedoch und zwar immer sobald man beim Ausschmelzen zu hohe Wärme anwandte und einen Theil der häutigen Massen anbrennen ließ, ist seine Farbe nicht weiß, sondern gelblich. Um dieses zu verdecken, greift man zu dem in der Industrie allgemein angewandten Mittel, man giebt eine blaue Farbe zu. Ebenso wie gelblichem Papier, gelblichem Zeug, gelblichem Zucker durch blaue Farbe ein angenehmeres Ansehen ertheilt wird, wird auch gelblicher Talg in bläulich weißen Talg verwandelt. Fein gepulverter Indigo wird mit etwas geschmolzenem Talg oder Oel sorgfältig abgerieben, dann einige Tropfen davon zu dem noch flüssigen Talg gegeben und durch Umrühren gut damit vermischt. Da die blaue Farbe als solche nicht sichtbar werden darf und nur den gelblichen Schein verdecken soll, so muß man bei dem Zusatz mit großer Sorgfalt verfahren, indem wenige Tropfen zu viel schon Schaden bringen können. Im geschmolzenen Zustande hat selbst der reinste Talg eine gelbliche Farbe, man kann daher in der Flüssigkeit die richtige Nüance nicht erkennen. Man taucht deshalb nach jedesmaligem Zusatz der Farbe eine Glastafel ein, läßt den Talg auf dieser erstarren und beobachtet dann die Farbe.

Der unerträgliche Geruch, welcher sich beim Ausschmelzen des theilweise in Zersetzung begriffenen Talges entwickelt, hat schon mancherlei Anlaß zu Beschwerden gegeben und die Behörden veranlaßt, auf Maßregeln zu bringen, welche die bei dieser Operation auftretenden Gase entweder ganz beseitigen oder doch unschädlich machen.

Eine der einfachsten Maßnahmen besteht darin, daß man den Kessel mit einem Deckel versieht und von diesem einen Schlauch in den Schornstein leitet, um von letzterem die Gase in höhere Luftregionen zu zerstreuen. In dem Deckel ist nur eine Oeffnung angebracht, welche gerade hinreicht, um das Rührscheit bequem bewegen zu können, und es soll dann die Luft durch diese Oeffnung mittelst des Schornsteins eingesogen werden und die entwickelten Gase fortführen. Man wird aber diesen Zweck nur dann erreichen, wenn der Schornstein einen sehr starken Zug hat, sonst werden die Dämpfe beim Kochen eher aus dem Arbeitsloche entweichen, ehe sie in den Schornstein gelangen.

Nach Stein soll man eine vollständige Desinfection der Dämpfe erreichen, indem man sie durch eine Schicht von mit Kohle gemengtem Kalkhydrat strömen läßt. Zu dem Behuf läßt man auf dem Kessel einen Siebboden dampfdicht anbringen und schüttet auf diesen eine 3 bis 4 Zoll starke Schicht von gleichen Volumtheilen gröblich gepulverter Holzkohle und Kalkhydrat. (Dingler's Journ. 136, 225). Dieses Verfahren wurde von Grodhaus und Fink geprüft. Es zeigte sich hierbei, daß die Dämpfe nicht durch den Kohlendeckel ihren Weg nahmen, so lange sie an irgend einer anderen Stelle entweichen konnten, was ganz natürlich ist, da durch die Kohlenschicht immer dem Ausgange ein gewisses Hinderniß entgegengesetzt wird. Sobald der Kohlendeckel dampfdicht schloß, verschwand der Geruch vollständig, die desinficirten Dämpfe verbreiteten sich frei im Schmelzlocal. Sobald das Rührloch aber geöffnet wurde, entwichen die riechenden Dämpfe lebhaft durch dasselbe. Wenn demnach auch Stein's Kohlendeckel den Zweck erfüllt, die Dämpfe geruchlos zu machen, so hat dessen Anwendung den Uebelstand, daß für jede Schmelze eine neue Füllung des Deckels mit Kalk und Kohle nöthig wird; ferner muß beim Schmelzen über freiem Feuer der Kessel einen doppelten Boden erhalten, damit keine Grieben an den Kesselboden gelangen können, wo sie festbrennen würden, und das geschmolzene Fett muß durch einen Hahn freien Ablauf haben. Mit einem Wort, es müssen Vorkehrungen getroffen werden, welche das Rühren entbehrlich machen (Dingler's Journ. 143, 217; Wagner's Jahresbericht 1856, 383).

Eine Bedeckung des Schmelzkessels und genügende Ableitung des Dampfes sollte von jedem Talgschmelzer von der Behörde verlangt werden. Die Bedeckung ist leicht ausführbar, sobald man mit Dampf schmilzt, also ein Anbrennen der Grieben nicht zu befürchten braucht. Man kann dann die entweichenden Gase durch einen Schlauch in eine Feuerung leiten und sie dort verbrennen lassen. Bei vielfachen Versuchen hat sich dabei herausgestellt, daß es nicht zweckmäßig sei, wenn man die Dämpfe unter den Rost treten läßt, da dadurch der Zug verringert und sogar das Feuer ausgelöscht werden kann. Dagegen gelingt die Verbrennung aber vollkommen, sobald man die Dämpfe durch eine Oeffnung oberhalb des Feuers an der heißesten Stelle des Heerdes zutreten läßt.

Aber selbst bei trocknem Schmelzen ist die Zerstörung der Gase durch Verbrennung sehr wohl ausführbar. Es ist der Beweis dafür von dem Ingenieur Foucon in der Fabrik von Arlot und Comp. zu La Villette geliefert worden. Dort befinden sich sechszehn Schmelzkessel, die sämmtlich mit Hauben bedeckt sind. Von diesen Hauben gehen Schläuche in einen gemeinschaftlichen Canal, welcher die Dämpfe unter das weißglühende Gewölbe eines kleinen, unmittelbar neben dem 33 Meter hohen Fabrikschornsteine befindlichen Ofens führt, wo sie vollständig verbrannt werden. In diesem Ofen sind die Räume für die Verbrennung der Kohle und die Zersetzung der Gase vollständig von einander getrennt, so daß man stets die eine oder die andere beliebig reguliren kann. Der Ofen hat einen Rost von 0,9 auf 1,2 Meter; es werden auf demselben Kohks gebrannt, um die Verbrennungsproducte so frei wie möglich von Wasserdampf zu haben; auch hat die Erfahrung erwiesen, daß eine Erhitzung durch Strahlung zweckmäßiger sei, als durch directe Flamme.

Zu Anfang der Arbeit wird der Verbrennungsofen zugleich mit den Kesselfeuerungen angezündet und das Register geschlossen, durch welches die Dämpfe in diesen Ofen treten, während dasjenige geöffnet wird, welches ihnen directen Austritt in den Schornstein durch einen unterirdischen Canal gestattet. Auf diese Weise wird das Feuergewölbe erhitzt, ohne durch die Dämpfe abgekühlt zu werden, und erreicht die Weißglühhitze etwa zu derselben Zeit, wo das Kochen in den Kesseln beginnt. Alsdann wird die Verbindung des Saugcanals mit dem Feuerraum des Ofens hergestellt und dadurch werden die Dämpfe kräftig abgesogen, unterwegs zersetzt und ohne Geruch vom Schornstein abgeführt.

Die durch die Heizung des Ofens verursachten Kosten betragen täglich etwa 3 Franken, man erreicht aber mit diesem geringen Aufwande die vollständige Desinfection der Gase. (Dingler's Journ. 159, 256.)

Die folgenden Figuren stellen die ganze Einrichtung in allen ihren Theilen dar.

Fig. 648 ist ein allgemeiner Plan des Saugcanals, des Hülfsofens, des Schornsteins und der 16 Schmelzkessel ohne ihren Hut; Fig. 649 ist ein theilweiser Verticaldurchschnitt nach der Linie xx der Fig. 648, und Fig. 650 der Verticaldurchschnitt eines Schmelzkessels mit seiner Feuerung.

A Talgschmelzkessel, *B* Hut desselben, *C* Mannloch, *D* Feuerung für jeden einzelnen Kessel.

E Schornstein der Fabrik.

F Rauchcanal für sämmtliche Oefen, in den Schornstein einmündend.

G Hülfsofen zur Zersetzung der Gase vor ihrem Eintritt in den Schornstein.

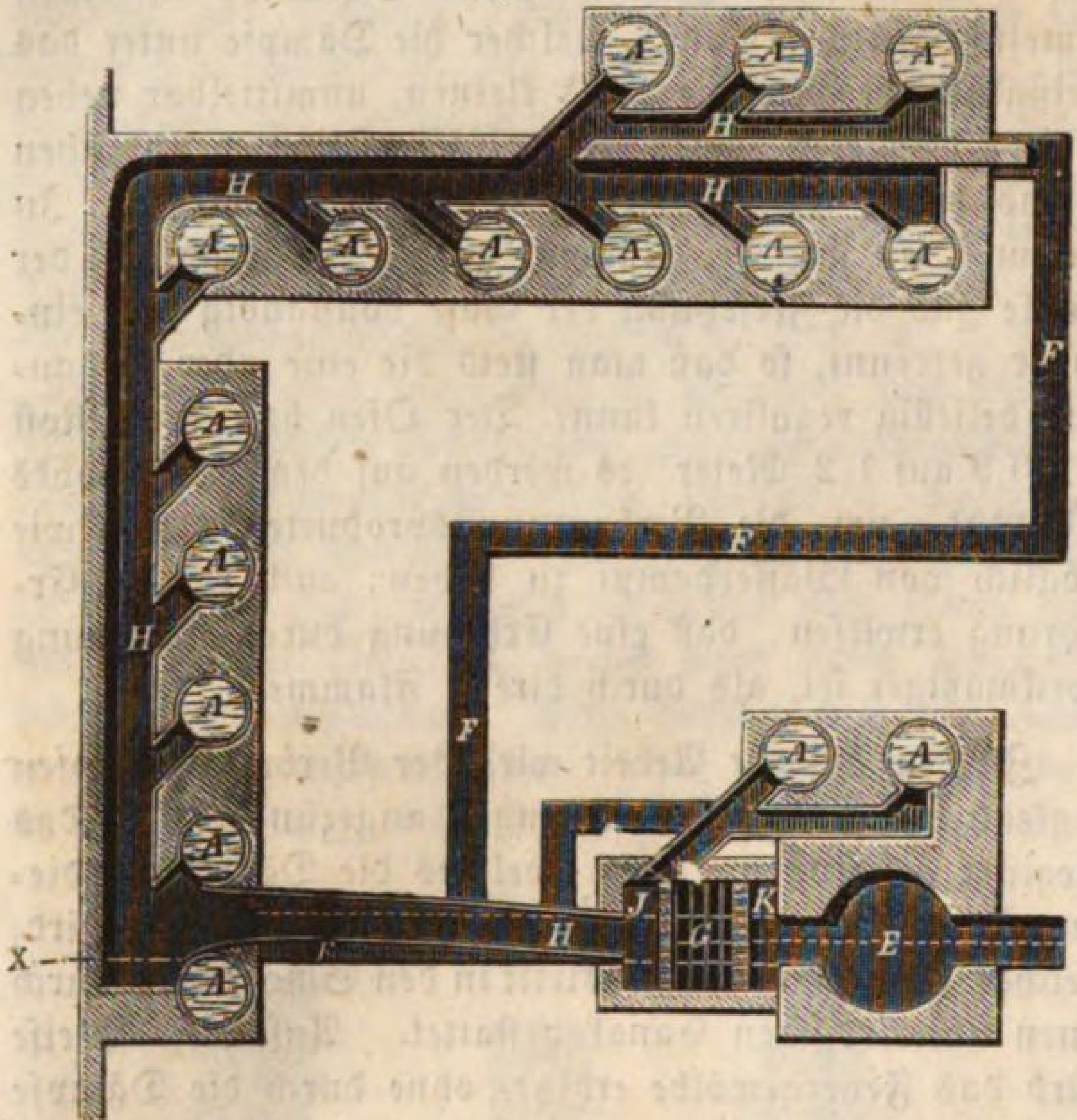
H Saugcanal, mit welchem sämmtliche 16 Kesselhüte communiciren und welcher nach dem Hülfsofen *G* führt.

I (Fig. 649) Oeffnung, durch welche man Luft zutreten lassen kann, wenn die Gase nicht den zu ihrer Verbrennung erforderlichen Sauerstoff mit sich führen sollten.

J Platte mit Löchern von 1 Centimeter Weite zum Vertheilen des Gasstroms in feine Strahlen.

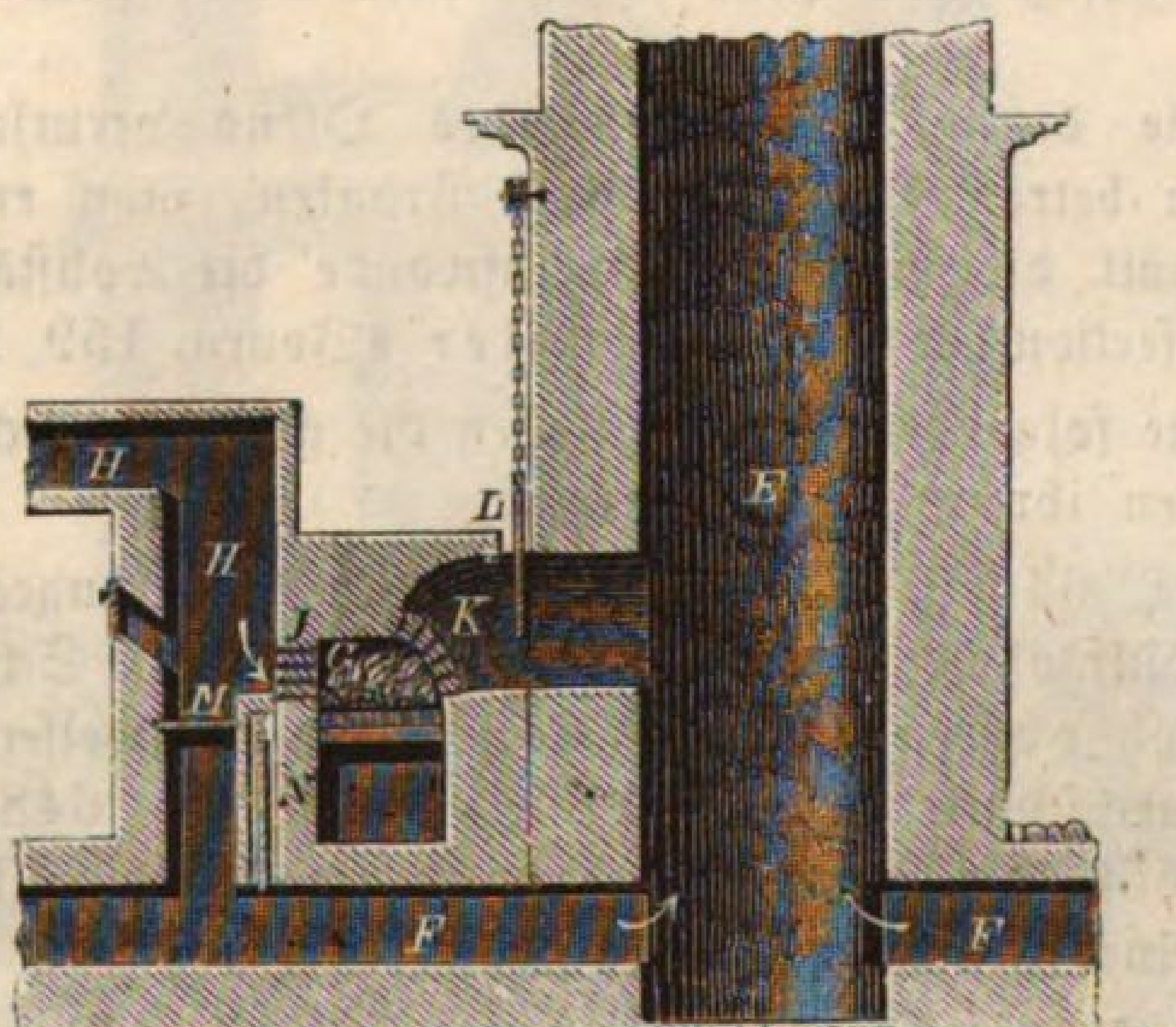
K ist das mit vielen Löchern versehene feuerfeste Gewölbe, durch welches die Verbrennungsproducte des Ofens und des Gasstroms ziehen.

Fig. 648.



Durch den Schieber *L* kann die Verbindung zwischen dem Hülfsofen und dem Schornstein aufgehoben werden. *M* ist ein horizontaler Schieber, durch welchen

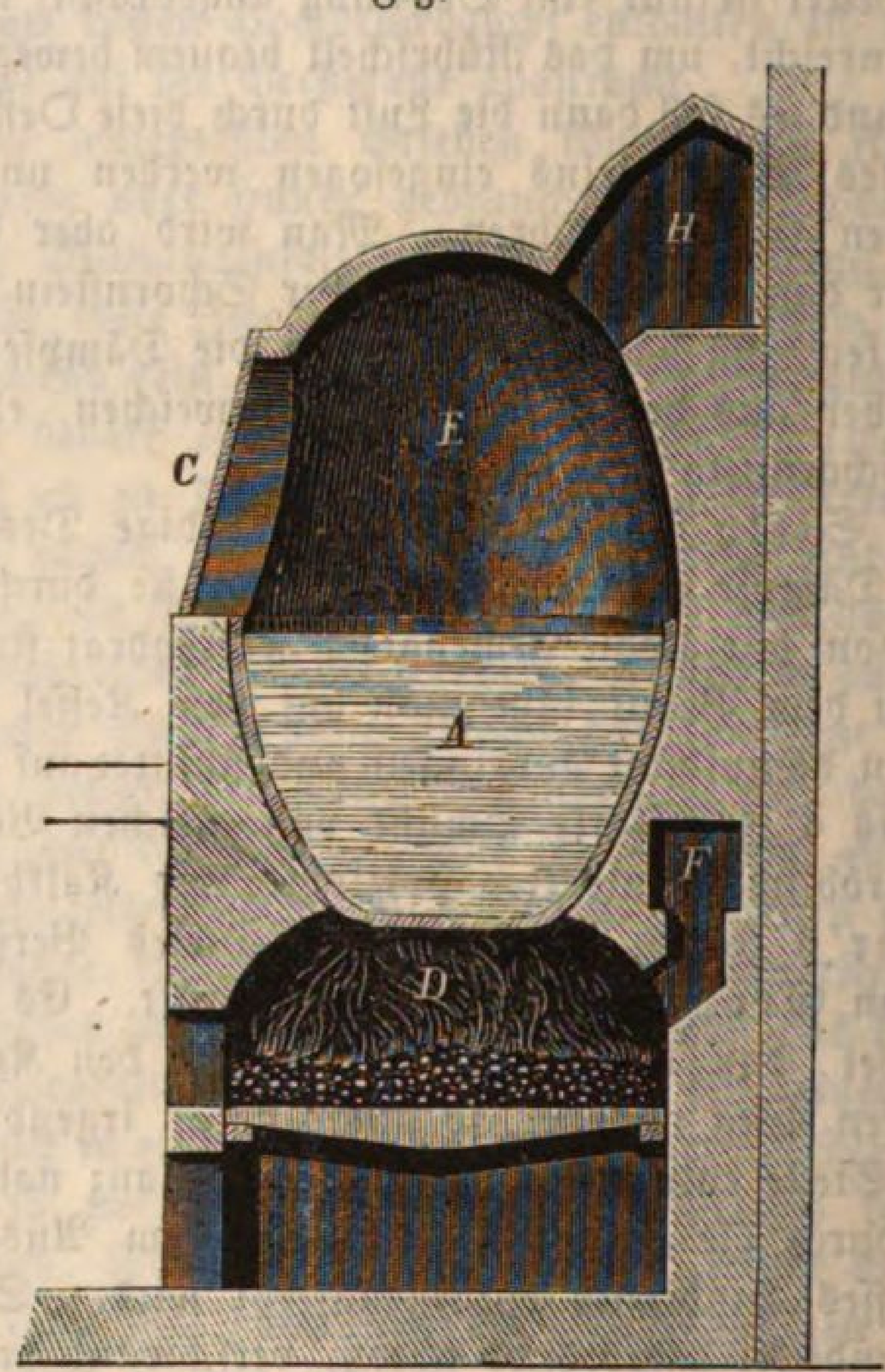
Fig. 649.



man eine Verbindung zwischen dem Canal *H* und den Canälen *F* herstellen und so durch einen der letzteren beim Anfang der Operation, so lange in *G* noch nicht die gehörige Hitze ist, die Dämpfe in die Esse führen kann. *N* ist ein zweiter verticaler Schieber, durch dessen Herunterlassen man die Feuerluft durch den Hülfsofen *G* zur Esse strömen lassen kann, indem man zugleich den Schieber *M* öffnet.

Es ist vielfach versucht worden, die Bildung der Gase zu vermeiden oder zu verringern, indem man chemische Stoffe zufügte, die zugleich dahin wirken sollen, die Zellsubstanz zu lockern oder zu erweichen und so eine höhere Ausbeute an Talg herbeizuführen. Als vortheilhaft beim Schmelzen überhaupt hat sich nur d'Arcet's Methode bewährt, aber eine Verhütung des Geruchs läßt sie nicht erreichen. D'Arcet wendet auf 100 Th. Talg 50 Th. Wasser und 1 Th.

Fig. 650.



Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. an und kocht damit so lange, bis die Grieben sich leicht und vollständig vom Fett trennen. Durch das Auskochen mit der größeren Menge Flüssigkeit wird das Fett vollkommen von der übrigen Substanz abgeschieden, das Wasser durchdringt das Zellgewebe vollständig und nimmt die Stelle des Fettes ein. Man braucht daher bei diesem nassen Schmelzen keine Pressung der Grieben vorzunehmen. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure werden die Grieben werthlos, da sie als Futter dann nicht mehr verwendbar sind.

Nach Rorard soll man statt der Schwefelsäure Natronlauge anwenden, und zwar auf 300 Th. Talg 200 Th. Wasser und 1 Th. calcinirte Soda. Versuche von Stein wiesen nach, daß der Geruch von angefaultem Talg hierdurch wenig verringert werde, daß diese Methode aber noch den Nachtheil habe, daß dies Fett sich nicht rein von der Flüssigkeit trennen lasse. Dieser ungünstige Umstand tritt nach Stein ebenfalls ein, wenn man chromsaures Kali und Schwefelsäure oder dgl. beim Ausschmelzen anwendet.

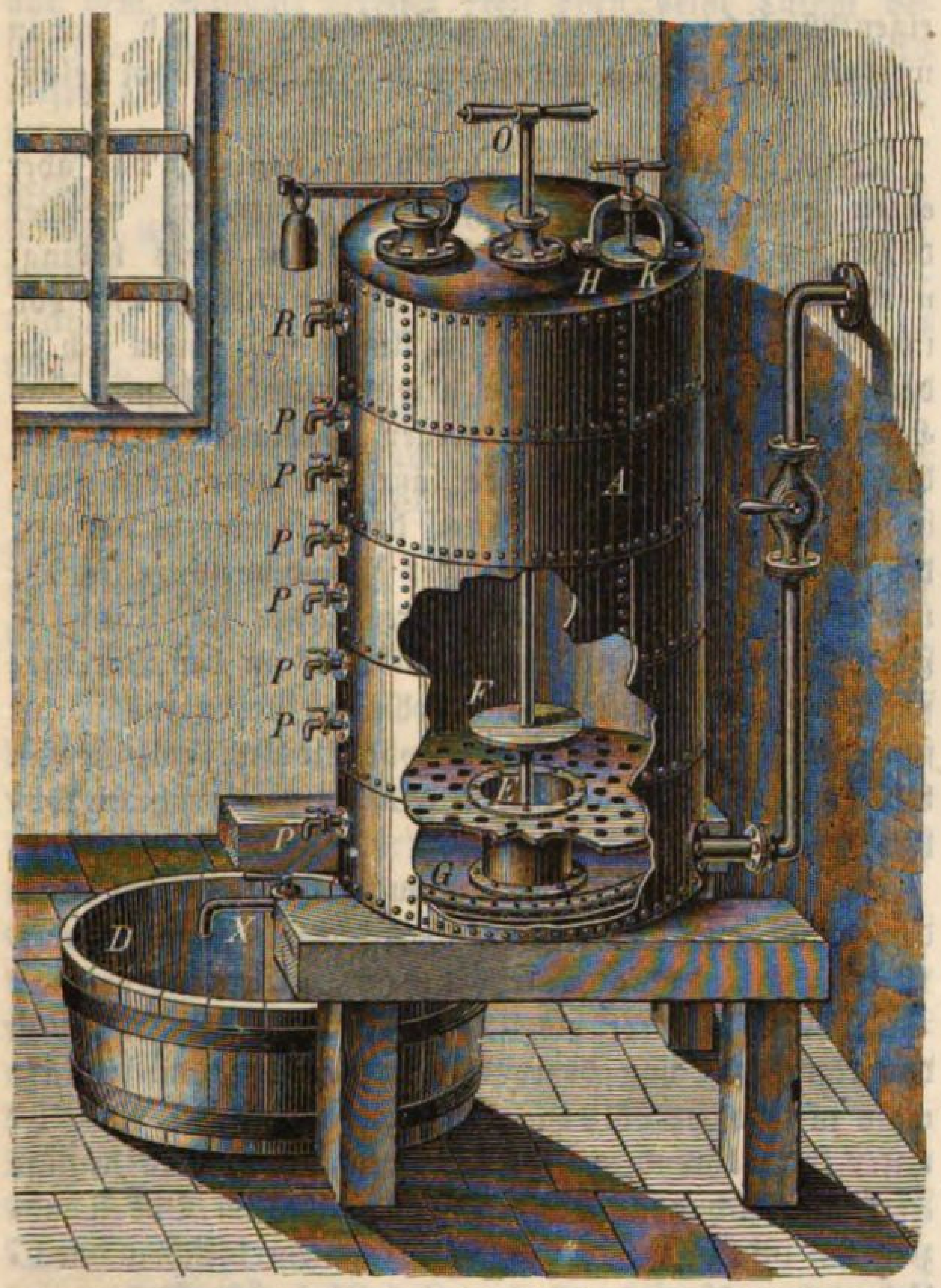
Will man mit Dampf schmelzen, so kann das auf verschiedene Weise geschehen, einfach durch Einströmen von Dampf in die Fettmasse, oder durch Anwendung gespannter Dämpfe, oder endlich durch indirecte Dampfwärme. Hinsichtlich der ersteren Methode braucht nichts Besonderes erwähnt zu werden, ein vom Dampfkessel abgezweigtes Rohr mündet in einen Bottich, in welchem die Fettmassen durch den frei einströmenden Dampf erhitzt werden.

Das Ausschmelzen mit gespannten Dämpfen geschieht vorzugsweise in Amerika. Der dazu angewandte,

von Wilson construirte Apparat ist in Fig. 651 dargestellt.

A ist ein Cylinder von Dampfkesselblech, mit Sicherheitsventil und Mannloch *H* versehen. In demselben

Fig. 651.



liegt unten ein durchlöcherter Boden, in dessen Mitte eine weite, durch die Platte *F* dampfdicht verschließbare Oeffnung *E* befindlich ist. Hier ruht der Boden auf einem Rohrstutzen, welcher zur Beseitigung der Grieben dient. Die Dämpfe treten durch das durchlöcherte Rohr *G* unterhalb des falschen Bodens ein, durchströmen die Fettmasse und bewirken durch ihren starken Druck ein Auspressen des flüssigen Fettes aus den Grieben. Will man den Apparat in Thätigkeit bringen, so wird zunächst mittelst des Stabes *O* die Platte *F* auf die Oeffnung *E* gedrückt, dann der Cylinder durch das Mannloch bis etwa zu zwei Drittel seiner Höhe mit dem Rohtalg gefüllt, das Mannloch durch die Platte *K* dampfdicht geschlossen und nun Dampf zugelassen. Anfangs läßt man den Hahn *R* geöffnet, um die Luft entweichen zu lassen, und schließt ihn, sobald Dampf daraus entweicht. Der Dampfdruck wird allmälig bis zu einer Stärke von 50 Pfd. auf den Quadratzoll gesteigert und mit dieser Stärke etwa 10 Stunden lang unterhalten. Das sich aus dem Dampf condensirende Wasser sammelt sich unter dem falschen Boden und kann von da durch den Hahn *X* abgelassen und in dem Behälter *D* aufgefangen werden. Es wird dieses nöthig, sobald sich zu viel Wasser sammelt, wovon man sich ab und zu durch den Probehahn *R* überzeugt. Giebt dieser beim Oeffnen nur Dampf, so ist Alles in Ordnung, läßt er aber Fett ausfließen, so muß unten Wasser abgezapft werden. Nach beendigtem Dämpfen läßt man das geschmolzene Fett durch die Hähne *PP* ausfließen und leitet es mittelst einer Rinne in besondere Gefäße oder in den Läuterkessel. Die Grieben bleiben auf dem falschen Boden zurück und werden durch die Oeffnung *E* beseitigt.

Ein Apparat zum Ausschmelzen des Talgs mittelst indirecter Dampfwärme ist von Fouché construirt. Fig. 652 zeigt denselben im Verticaldurchschnitt, Fig. 653 im Horizontaldurchschnitt nach der Linie 1 bis 2 der Fig. 652, Fig. 654 im Horizontaldurchschnitt

Fig. 652.

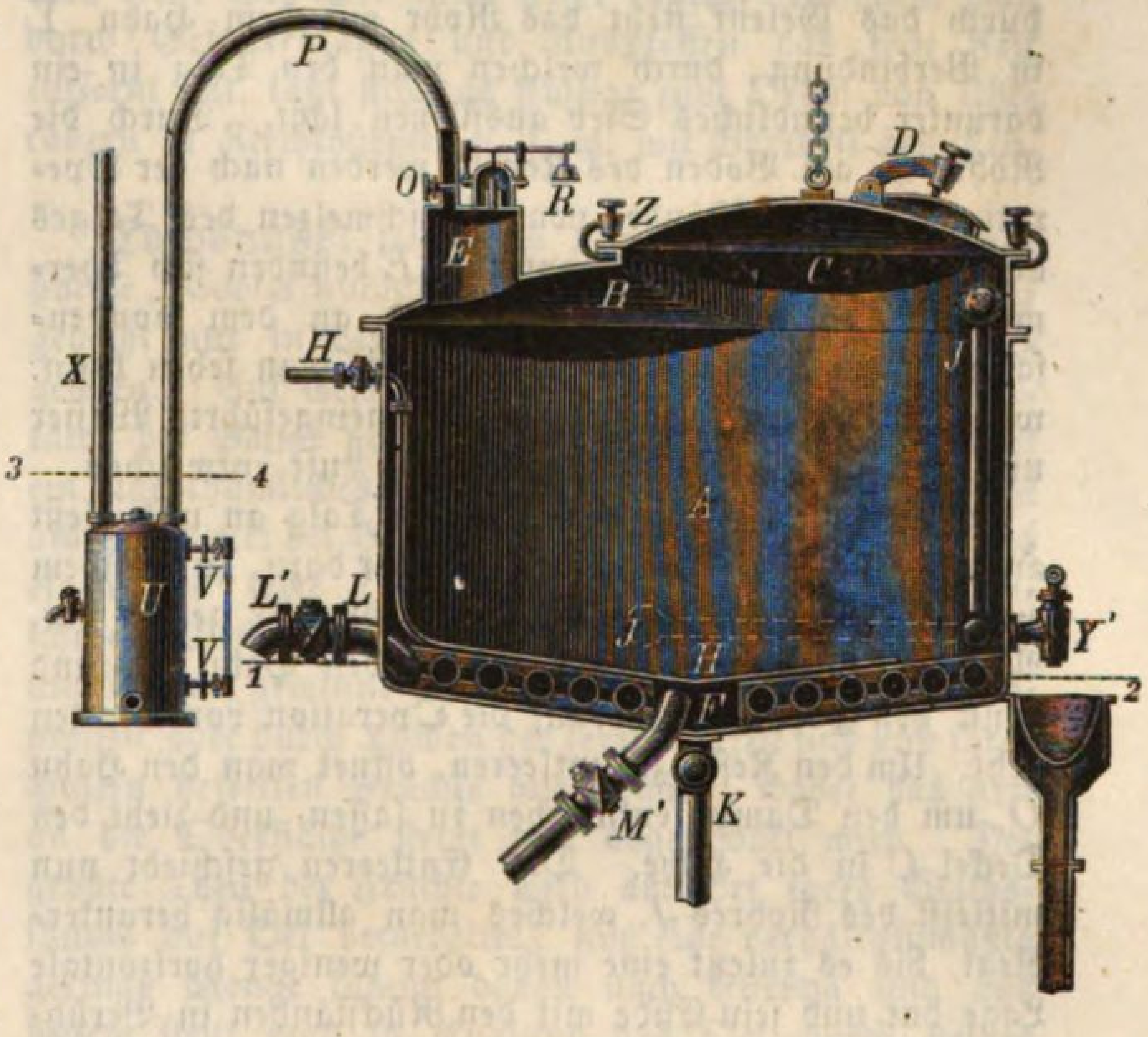


Fig. 653.



Fig. 654.



nach der Linie 3 bis 4. *A* ist der Kessel, in welchem das Schmelzen vorgenommen wird; er ist mit einem kupfernen Dom versehen, welcher durch eiserne Ringe und Bolzen daran befestigt ist. Dieser Dom hat eine Oeffnung zum Einbringen des Talgs, welche durch den Deckel *C* verschlossen werden kann. Der Deckel wird durch Zwingen *Z* befestigt und wird durch eine über eine Rolle gehende Kette bewegt; er ist mit einer Oeffnung *D* versehen, damit man in den Kessel hineinsehen kann, ohne den Deckel in die Höhe ziehen zu

müssen. Diese Oeffnung ist durch einen Deckel verschließbar. Der Dampfraum E ist mit einem Sicherheitsventil R versehen. Das mit dem Hahn O versehene Rohr P führt die Dämpfe nach beendigter Operation in den Condensator U. In das am Boden des Kessels befindliche Spiralrohr F leitet man durch L Wasserdampf, welcher aus dem anderen Ende desselben M nebst dem verdichteten Wasser wieder zum Dampfkessel zurückströmt. Die einzelnen Windungen des Rohres werden durch kupferne Stege G in ihrer Lage erhalten. Der Dampf geht durch I und H in den unteren Theil des Kessels. Durch ein Rohr mit Gelenk J wird der Talg aus dem Kessel abgelassen; das obere kugelförmige Ende dieses Rohres ist durchlöchert und wirkt als Sieb; durch das Gelenk steht das Rohr mit dem Hahn Y in Verbindung, durch welchen man den Talg in ein darunter befindliches Sieb ausfließen läßt. Durch die Röhre K am Boden des Kessels werden nach der Operation die Rückstände vom Ausschmelzen des Talges abgelassen. Auf dem Dampfraum E befinden sich Thermometer, ein Sicherheitsventil und an dem Condensator U ein Niveauzeiger VV, damit man sehen kann, wie hoch das durch das Rohr P hineingeführte Wasser und Fett steht. Durch X kann die Luft entweichen.

Man füllt den Kessel mit rohem Talg an und gießt auf 20 Ctnr. desselben 45 Liter Wasser dazu, zu welchem man 1,2 Kilogr. Schwefelsäure von 36° gesetzt hat. Man verschließt den Kessel, öffnet den Hahn L, und dann den Hahn M', worauf die Operation von Statten geht. Um den Kessel zu entleeren, öffnet man den Hahn O, um den Dampf entweichen zu lassen, und zieht den Deckel C in die Höhe. Das Entleeren geschieht nun mittelst des Rohres J, welches man allmälig herunterbiegt, bis es zuletzt eine mehr oder weniger horizontale Lage hat und sein Ende mit den Rückständen in Berührung ist, die man nicht decantiren kann. 3 Atmosphären Dampfdruck in dem Dampfkessel genügt; das Sicherheitsventil auf dem Kessel A wird für einen Ueberdruck von einer halben Atmosphäre regulirt. (Wagner's Jahresbericht 1856, 384.)

Ochsentalg ist hart und fest, von gelblich weißer Farbe und schwachem, aber eigenthümlichem Geruch. Schmilzt bei einer Temperatur von 37 bis 38°, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in 40 Th. siedendem Weingeist von 0,821 spec. Gew. Enthält auf 3 Th. festen Fettes ungefähr 1 Th. flüssiges. Das feste Fett ist weiß, körnig, krystallinisch, es schmilzt bei 44° und erstarrt bei 39°; es ist in demselben Grade durchscheinend, wie weißes Wachs; es fühlt sich nicht fettig an und steht in der Leuchtkraft beim Brennen der daraus dargestellten Kerzen dem Wachs nahe; 100 Th. absoluter Alkohol lösen $15\frac{1}{2}$ Th. des Fettes. Das flüssige Fett ist farblos, von sehr geringem Geruch; sein spec. Gew. ist 0,913. 123 Th. sind in 100 Th. siedendem absolutem Alkohol löslich. Der Ochsentalg wird namentlich zur Fabrikation von Lichtern und Seifen gebraucht.

Hammeltalg ist dem vorigen ähnlich, aber weniger gefärbt. Er ist hart und brüchig, fast geruchlos, vollständig unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und schmilzt zwischen 38 und 40°. Der feste Theil des Fettes beträgt 74 Proc. und besteht aus Stearin und Palmitin; er ist weiß und ohne Glanz, durchscheinend, erstarrt bei 38° und ist schwer löslich in Alkohol. Das Olein des Hammeltalgs ist farblos und hat den eigenthümlichen Geruch des Fleisches; 80 Th. davon werden von 100 Th. siedendem absolutem Alkohol gelöst.

Ziegentalg ist dem Ochsentalg ähnlich, hat aber einen eigenthümlich unangenehmen Geruch, welcher durch die Gegenwart eines besonderen Oels bedingt wird. Dieses wurde von Chevreul entdeckt und von ihm Hircin genannt. Es ist flüssig und findet sich in dem durch Auspressung zu gewinnenden Olein. Das Hircin ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt, die darin enthaltene Säure läßt sich aber abscheiden, indem man den flüssigen Theil des Ziegenfetts verseift, die Seife mit Essigsäure oder Phosphorsäure zersetzt und destillirt. Die Hircinsäure findet sich dann in Form eines farblosen, flüchtigen Oels in der Vorlage; sie hat einen höchst unangenehmen Ziegengeruch, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich; mit Basen bildet sie Salze, von denen das Barytsalz schwer löslich ist.

Talgöl. Unter diesem Namen ist das flüssige, aus dem Talg durch Pressung abgeschiedene Oel bekannt. Man erhält es nach Morfitt am besten, indem man Talg durch Dampf bis zum Schmelzen erwärmt und das klare Fett von dem Bodensatz abzieht; dieses läßt man in großen hölzernen Bottichen auf 20 bis 25° unter fortwährendem Umrühren erkalten. Das flüssige Fett läßt sich dann durch einen Hahn am Boden abziehen, indem das erstarrte auf einem falschen durchlöcherten und mit wollenem Zeug belegten Boden zurückbleibt. Der feste Rückstand liefert beim Auspressen noch eine größere Quantität Olein und wird dadurch hart und fest. Das Talgöl ist dick und breiförmig, es eignet sich sehr gut zur Fabrikation feiner Seifen.

Butter. Dieses Fett wird aus der Milch der Kühe dargestellt. Ihre Bereitung, Eigenschaften u. s. w. sind in einem besonderen Artikel beschrieben worden (Bd. I. S. 1293). Sie läßt sich durch Schmelzen in heißem Wasser von Resten von Buttermilch, Salz u. s. w. befreien, wobei die Beimischungen im Wasser gelöst bleiben oder darin zu Boden sinken, während das reine Fett an der Oberfläche schwimmt und beim Erkalten erstarrt. Der eigenthümliche Geruch der Butter wird durch einen geringen Gehalt an eigenen Fetten, dem Butyrin, Caproin, Caprylin und Caprin, veranlaßt. Diese Fette sind Glyceride der Butter-, Caproin-, Capryl- und Caprinsäure. Das feste Fett der Butter enthält nach Heintz außer der Palmitinsäure noch eine von ihm entdeckte Säure, die Butinsäure, $C_{40}H_{40}O_4$.

Schweineschmalz. Es ist weiß und fast geruchlos, schmilzt zwischen 26 und 31° zu einem farblosen Fluidum. Nach Saussure hat es bei 15° ein spec. Gew. von 0,938. Bei Zutritt der Luft wird es allmälig gelb und ranzig und nimmt einen starken Geruch

und saure Reaction an. Nach Braconnot enthält es 62 Proc. flüssiges und 38 Proc. festes Fett. Der feste Theil hat keinen Geruch, ist durchscheinend, körnig und trocken, er schmilzt bei 43°; beim Erkalten nimmt es eine unvollkommen krystallinische Structur an.

Schmalzöl. Dieses Oel wird auf dieselbe Weise aus dem Schmalz bereitet, wie oben beim Talgöl beschrieben ist. In der Fabrikation von Wollstoffen wird dieses Oel vielfach gebraucht und wird wegen seines billigeren Preises dem Olivenöl und Spermacetiöl vorgezogen. Es ist für diesen Zweck hinreichend klar und farblos und sollte nicht auf chemischem Wege gebleicht werden, da es leicht von den bleichenden Stoffen zurückhält, die dann verderblich auf die Wollstoffe wirken würden.

Ein künstliches Schmalzöl wird aus Rüböl bereitet, indem man 1 Pfd. Rüböl mit 1 Lth. Stärke anrührt und dieses einige Stunden lang in einem Kessel bis zum Aufwallen erhitzt. Die verkohlte Stärke scheidet sich nach 48 Stunden am Boden ab, von der man dann das klare Oel abzieht."

Menschenfett. Das Fett der Menschen hat eine dem Schweineschmalz ähnliche Consistenz. Sein Schmelzpunkt ist nicht constant, er variirt in den von verschiedenen Theilen des Körpers genommenen Fetten. Es löst sich in 40 Th. heißem Alkohol von 0,821 spec. Gew. Beim Erkalten scheidet die weingeistige Lösung Stearin ab, welches durch Umkrystallisation aus Alkohol rein zu erhalten ist. Dieses Stearin krystallisirt in kleinen Nadeln, es ist farblos, hat wenig Glanz und schmilzt bei 50°. 100 Th. absoluter heißer Alkohol lösen 21,5 Th. von diesem Stearin, von dem aber die größte Menge beim Erkalten wieder abgeschieden wird. Das Olein des Menschenfetts ist ein farbloses Oel, welches bei —4 bis 5° zu Nadeln erstarrt; sein spec. Gew. ist 0,913 bei 15°; es hat keinen Geschmack, aber einen scharf süßlichen Geruch.

Knochenfett. Weiß bis gelblich, bei gewöhnlicher Temperatur weich und geschmeidig, wird in großen Quantitäten als Nebenproduct bei der Darstellung des Knochenmehls gewonnen. Es bleibt an der Luft lange Zeit unverändert, ohne ranzig zu werden, und eignet sich aus diesem Grunde sehr gut zur Maschinenschmiere, außerdem findet es vortheilhafte Verwendung in der Seifenfabrikation. Diesem ganz ähnlich, aber flüssig ist das

Klauenöl. Dieses Oel wird aus den Klauen der Ochsen dargestellt. Da es unter dem Gefrierpunkt flüssig bleibt, so läßt es sich mit Vortheil zum Oelen von Maschinentheilen benutzen. In Amerika, wo es hauptsächlich fabricirt wird, stellt man es auf folgende Weise dar: Die in den Schlachthäusern gesammelten Füße werden in kaltes Wasser gelegt, um das anhängende Blut abzuwaschen, und werden nach Entfernung der Sehnen in so viel kochendes Wasser gebracht, daß sie gerade davon bedeckt werden. Nach einer Viertelstunde werden sie wieder herausgenommen und die Hufe mit einer passenden Maschine abgeschnitten. Die Füße werden dann gespalten, um die Zehen von dem großen Knochen zu trennen. Der letztere wird durch Dampf in Wasser gekocht, während die ersteren, welche ihr Fett schwieriger abgeben, in einem Kessel über freiem Feuer mit dem Wasser erhitzt werden, welches bei einer vorigen Operation dazu gedient hatte, um das Fett aus den großen Knochen auszuziehen. Nach anhaltendem Kochen läßt man die Flüssigkeit sich klären, so daß das Oel an die Oberfläche steigen kann, von wo man es abzieht. Das so gewonnene Oel setzt nach einiger Zeit ein schmutziges, halbflüssiges Fett ab, von dem man das flüssige Fett durch Decantation trennt.

Das Oel ist weiß und bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es erstarrt erst mehrere Grade unter dem Gefrierpunkt. Es wird häufig mit Pferdefett, Schmalzöl, vegetabilischen Oelen und Thran verfälscht. Das reine Oel wird nicht leicht ranzig. Nachdem man durch Gefrierenlassen und Auspressen das feste Fett entfernt hat, läßt sich das flüssige zum Oelen von Uhrrädern in Kirchthürmen u. s. w. mit Vortheil benutzen.

Cocosnußöl wird aus den Früchten der Cocospalme, Cocos nucifera, gewonnen. Die Cocospalme gedeiht nur in den Küstenländern der tropischen Gegenden. Auf Ceylon kommen fünf verschiedene Varietäten der Palme vor. Die Rinde des Baumes liefert ein eigenthümliches Oel, welches von den Eingeborenen als Heilmittel bei Hautkrankheiten gebraucht wird. Das eigentliche fette Oel wird aber nur aus der fleischigen Masse der Früchte dargestellt. Auf Malabar und Ceylon gewinnt man das Oel entweder durch Auspressen oder durch Kochen der zerkleinerten und von ihren Hülsen befreiten Früchte mit Wasser, wobei das Fett an die Oberfläche steigt und abgeschöpft wird. Der größte Theil der Früchte wird am Ort ihres Wachsthums auf Oel verarbeitet, nur eine verhältnißmäßig geringe Menge kommt davon nach Europa und aus diesem stellt man in England das Oel durch heißes Pressen dar. Das Cocosfett besteht aus einem festen und einem flüssigen Fett, welche wahrscheinlich in den Früchten von einander getrennt sind, beim Pressen aber vermischt werden. Durch diese Eigenschaften der verschiedenen Fette hat man es in seiner Gewalt, entweder ein flüssiges, weiches oder festes Fett zu erhalten, je nach der Stärke der Pressung und je nach der Temperatur, bei welcher diese vorgenommen wurde. Das im Handel vorkommende Cocosöl ist weiß, von Schmalzconsistenz, schmilzt leicht und erstarrt bei 16 bis 18°, in Alkohol von 0,818 löslich. Das durch kaltes Auspressen bereitete Oel ist grünlich weiß, bei 9° ziemlich fest, krystallinisch, beginnt bei 21° zu schmelzen, bei 31° ist es ganz flüssig und erstarrt dann erst wieder bei 12°. Die Hauptverwendung des Cocosöls ist in der Seifen- und Kerzenfabrikation. Als Material zur Seifenfabrikation hat es manche vorzügliche Eigenschaften, da die daraus dargestellte Seife glänzend weiß, sehr hart und leicht und in Salzwasser leichter löslich ist, wie andere Seifen, weshalb sie sich zum Waschen mit salzhaltigem Wasser eignet. Man hat versucht, das Cocosöl in der Medicin als Ersatzmittel des Olivenöls zu gebrauchen; davon ist man aber wieder zurückgekommen, weil das Oel zu leicht ranzig wird und weil sein eigenthümlicher Geruch nicht zu beseitigen ist.

Palmöl. Dieser wichtige Fettstoff wird aus der Frucht einer Palmenart — Avoira elais oder Elais guineensis —, welche an der Westküste Afrikas und in Centralamerika vorkommt, gewonnen. Die Frucht ist von der Größe eines Taubeneies und hat eine tief gelbrothe Farbe. Sie besteht aus einem harten Stein, der den Samen enthält, der Stein ist von einer fasrigen, öligen Fleischmasse umgeben, aus der sich das Oel leicht abscheiden läßt, da es, wenn man die Frucht in Wasser kocht, an die Oberfläche steigt und abgefüllt werden kann. Das frische Palmöl hat eine röthlichgelbe Farbe, einen süßlichen Geschmack und einen an Veilchen erinnernden Geruch. An Consistenz ist es dem Schmalz und der Butter ähnlich. Bei Luftzutritt wird es leicht ranzig und nimmt eine hellere Farbe an. Das frische Oel schmilzt bei 27°, altes ranzig gewordenes Oel schmilzt je nach dem mehr oder weniger weiter fortgeschrittenen Grade der Zersetzung bei höheren Temperaturen. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, etwas leichter in siedendem, beim Erkalten scheidet sich der Ueberschuß wieder aus. In Aether ist es in jedem Verhältniß löslich.

Früher hielt man das Palmöl für nicht verwendbar in den Gewerben. Jetzt werden von einem einzigen Hafen an der afrikanischen Küste jährlich 400,000 Ctnr. exportirt, England consumirt allein jährlich 500,000 Ctnr., welche es im Austausch für die Erzeugnisse seiner Industrie erhält. Das im Handel vorkommende Palmöl ist stets ranzig und mehr oder weniger zersetzt, und enthält eine nicht unbeträchtliche Menge freier Fettsäure, wodurch sein Schmelzpunkt bedeutend gesteigert wird. Die charakteristische gelbe Farbe des Fettes wird durch die Zersetzung eines in der Frucht enthaltenen und aus dieser in das Fett übergegangenen Stoffes bedingt. Das Palmöl besteht im Wesentlichen aus Palmitin und Olein mit mehr oder weniger freier Olein-, Palmitin- und Sebacinsäure gemengt. Die wichtigste Verwendung findet es in der Seifenfabrikation; nach dem Auspressen des Oleins verwendet man den festen Rückstand, das Palmitin, mit Wachs vermischt zu Kerzen. In Afrika benutzen es die Eingeborenen statt der thierischen Fette zu Speisen.

Bleichen des Palmöls. Die dem rohen Palmöl beigemischten Farbstoffe lassen sich mit großer Leichtigkeit entfernen und gerade dadurch ist dieses früher als unbrauchbar betrachtete Fett zu einer hohen Bedeutung in der Industrie gelangt. Licht, Luft und Wärme und Oxydationsmittel, die allgemeinen Bleichmittel, bewirken jedes für sich, oder gemeinschaftlich angewandt die Zerstörung des Farbstoffs.

Setzt man Palmöl in geschmolzenem oder festem Zustande dem Lichte aus, so verschwindet seine Farbe allmälig. Palmöl längere Zeit in einem mangelhaft verschlossenen Steintopfe aufbewahrt, also bei Abschluß des Lichts und nur mäßigem Luftzutritt, wird von der Oberfläche ausgehend immer heller (Pohl). Beim Erwärmen auf 100° unter reichlichem Luftzutritt findet die Bleichung rascher statt. Am leichtesten gelingt sie beim raschen Erhitzen auf 240° (Pohl). Oxydationsmittel, chromsaures Kali mit Schwefelsäure und Salzsäure, oder Braunstein mit Salzsäure (Rougier) werden ebenfalls angewandt, doch jedenfalls nicht mit dem ökonomischen Vortheil, welchen das im Großen bewährte Verfahren von Pohl bietet.

Das Bleichen durch Luft und Licht wird wohl kaum mehr ausgeführt.

Will man bei niederer Temperatur bleichen, so wird das Oel auf 100° erwärmt und bei dieser Temperatur möglichst der Luft ausgesetzt, welches man durch verschiedene mechanische Vorrichtungen erreichen kann. Die einfachste besteht darin, daß man ein an einem Hebelarme befestigtes Metallsieb mit feinen Oeffnungen sich mit dem geschmolzenen Fett füllen läßt und es dann rasch in die Höhe zieht, wobei das Oel in feinen Strahlen in den Kessel zurückfließt. Durch häufige Wiederholung kann man nach und nach die Bleichung bewirken, doch erfordert sie lange Zeit und die Resultate sind nur mangelhaft. Eine andere Vorrichtung bildet eine Art Wasserrad, welches man so in das Oel legt, daß es bis ungefähr zur Hälfte eintaucht. Wird das Rad in Bewegung gesetzt, so nehmen die Schaufeln von dem Oele mit in die Höhe und lassen es in dünnen Schichten wieder in den Kessel zurückfallen.

Bei dem Verfahren von Pohl erhitzt man das Palmöl in gußeisernen Kesseln möglichst rasch bis auf 240° und erhält es bei dieser Temperatur nur 10 Minuten. Diese Zeit ist genügend, um die Bleichung zu beenden. Man kann bequem 10 bis 12 Ctnr. Palmöl in einem Kessel erhitzen, nur darf derselbe wegen der starken Ausdehnung des Palmöls durch die Wärme nicht mehr als bis zu zwei Drittel seiner Höhe davon gefüllt werden und muß mit einem gut schließenden Deckel zugedeckt werden. Bei 115° kommt das Fett, wahrscheinlich durch Verdampfung einer kleinen Menge beigemischten Wassers, scheinbar zum Kochen, welches bis etwa 180° anhält. Bei 140° beginnen sich sehr saure, stechende Dämpfe zu bilden (im Geruch keine Aehnlichkeit mit dem Acrolein zeigend), die bei 190° sehr belästigend wirken, wenn auch die Menge der in dieser Form verflüchtigten Bestandtheile dem Gewichte nach gering ist. Das Palmöl wird beim Bleichen im Großen rein weiß und liefert eine sehr schöne feste, weiße Seife. Der gleich nach dem Bleichen auftretende brenzliche Geruch verliert sich nach längerem Lagern, ja es kommt wieder der ursprüngliche Veilchengeruch des frischen Palmöls zum Vorschein. Ebenso hat die daraus bereitete Seife einen angenehmen, veilchenartigen Geruch, da der brenzliche beim Verseifen völlig verschwindet. Stark mit Pflanzentheilen verunreinigtes Palmöl schmilzt man am zweckmäßigsten erst bei niederer Temperatur, läßt die Pflanzenreste absetzen und sondert sie dann ab. Die besseren Sorten Palmöl enthalten nie mehr als 0,3 bis 1,0 Proc. solcher vegetabilischer Verunreinigungen. Im Großen ausgeführt kostet die Bleiche mit Einschluß aller Handarbeit, Capitalinteressen ꝛc. nur 7 bis 9 Kreuzer ö. W. pro Centner und der Verlust an Palmöl beträgt $^1/_4$, höchstens 1 Proc (Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften 12, 80; Polyt. Journ. 135, 140.)

Zum Bleichen mit chromsaurem Kali schmilzt man das Oel in einem Bottich durch frei einströmenden Dampf, erwärmt bis auf etwa 50° fügt eine Lösung

von chromsaurem Kali, Salzsäure und zuletzt Schwefelsäure hinzu. Auf 100 Pfd. gutes Palmöl rechnet man 1 bis $1\frac{1}{2}$ Pfd. chromsaures Kali, 3 Pfd. Salzsäure und $\frac{1}{2}$ Pfd. Schwefelsäure. Das Oel wird mit den Flüssigkeiten durch starkes Rühren gut und innig gemischt und nach einiger Zeit auf seine Farbe geprüft. Ist diese noch gelblich, so giebt man mehr chromsaures Kali und Säure zu. Nach dem Verschwinden der gelblichen Farbe läßt man Ruhe eintreten, schöpft das klare Oel von der Flüssigkeit ab und wäscht es mit heißem Wasser und einströmendem Dampf. Meistens zeigt es dann eine grünliche Farbe, indem es eine geringe Menge einer Chromoxydverbindung gelöst enthält. Um diese zu beseitigen, kocht man wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser und erhält dann ein rein weißes Fett, welches für alle Verwendungen tauglich ist. Durch den hohen Preis des chromsauren Kalis betragen die Bleichungskosten nach dieser Methode etwa 10 Mal so viel wie die nach dem Verfahren von Pohl.

Nach Rougier mischt man das in einer Kufe flüssig gemachte Palmöl mit einer gewissen Menge gepulvertem Braunstein und einer kleinen Menge sehr verdünnter Salzsäure, mittelst Schlagens, welches man so lange fortsetzt, bis eine vollständige Vermischung und damit Entfärbung eingetreten ist. Das Oel braucht dann nur noch mit Wasser gewaschen zu werden (Polyt. Journ. 152, 80). Es ist nicht bekannt geworden, ob dieses Verfahren, welches allerdings in der Ausführung weit weniger kostspielig ist als das mit chromsaurem Kali, sich in der Praxis bewährt habe.

Cacaobutter. Diese Substanz ist der Fettstoff der Cacaobohne, welche die Frucht der Theobroma cacao ist. Sie wird auf verschiedenen Inseln Westindiens und in Südamerika gebaut. Es giebt mehrere Arten des Cacaobaums, deren Früchte sowohl hinsichtlich der Form, als auch der Größe und Zahl der Bohnen verschieden sind. Die Bohnen unterscheiden sich auch hinsichtlich des Oelgehalts, nicht allein je nach der Art des Baumes, von welchem sie stammen, sondern auch je nach der Behandlung beim Sammeln und der Weise, auf welche sie von der Frucht getrennt sind. Die durchschnittliche Größe der Cacaobohnen kommt der der süßen Mandeln gleich, sie sind jedoch dicker als diese. Die von Caracas oder Neu-Granada sind namentlich wegen ihres hohen Fettgehalts geschätzt.

Zur Darstellung der Cacaobutter mischt man die gemahlenen Bohnen mit ihrem zehnfachen Gewicht kochenden Wassers, schöpft das Fett von der Oberfläche ab und preßt den Rückstand zwischen warmen Platten. Zweckmäßiger unterläßt man aber das Erhitzen mit Wasser, sondern preßt die gemahlenen Bohnen einfach in einer durch Dampf erhitzten hydraulischen Presse. Die Preßkuchen haben größeren Werth wie das Oel, sie sind das Material zur Bereitung der Chocolade und des Cacaos. 1 Pfd. Cacaobohnen liefert 5 bis 6 Unzen Fett. Das Fett reinigt man durch längeres Kochen mit Wasser. Es ist im rohen Zustand gelblich und hat den eigenthümlichen Geruch der Frucht, aus welcher es dargestellt wird, nach dem Erhitzen mit Wasser ist es farb-, geruch- und geschmacklos. Die Cacaobutter hält sich lange, ohne ranzig zu werden, und kann daher als Nahrungsmittel benutzt werden. Ihr specifisches Gewicht ist 0,91, ihr Schmelzpunkt liegt bei 48 bis 50°. In heißem Alkohol ist sie leicht löslich, beim Erkalten scheidet sie sich aber zum größten Theil wieder daraus ab. Sie kann, nachdem man das flüssige Fett durch Pressen daraus abgeschieden hat, zur Kerzenfabrikation benutzt werden. Die daraus dargestellte Seife ist als Toilettengegenstand sehr gesucht und soll sich namentlich für spröde Haut eignen. Wegen der geringen Neigung zum Ranzigwerden eignet sich die Cacaobutter sehr gut zur Bereitung solcher Salben, welche längere Zeit vorräthig gehalten werden müssen.

Lorbeerfett. Dieses Oel wird aus den frischen oder getrockneten Lorbeeren, der Frucht von Laurus nobilis, dargestellt. Der Lorbeerbaum wächst namentlich in Südeuropa und trägt eine kleine, blauschwarze, ovale Frucht von der Größe einer Kirsche. Der Stapelplatz für den Handel des Oels ist Triest. Zur Darstellung des Oels zerquetscht man die frischen Beeren im Mörser, kocht sie drei Stunden lang in Wasser und preßt den Rückstand in leinenen Säcken. Das Oel fließt mit dem Wasser aus und steigt an die Oberfläche, wo es nach dem Erkalten erstarrt. Oder man preßt die getrockneten Beeren zwischen heißen eisernen Platten aus. Bei dem letzteren Verfahren liefern sie ungefähr 20 Proc. Oel.

Das Lorbeeröl hat eine grünliche Farbe, die Consistenz der Butter und einen eigenthümlichen charakteristischen Geruch. Es schmilzt bei 38°.

Es löst sich zum Theil in Alkohol, in Aether ist es wie alle Fette vollständig löslich. Es besteht zum größten Theil aus einer eigenthümlichen Stearinart, dem Laurostearin; der flüssige Theil ist grüngefärbtes Olein.

Pinientalg. Dieses Fett wird aus dem Samen der Valeria indica gewonnen. Es ist erst seit Kurzem in Europa eingeführt und wurde zuerst in der Londoner Ausstellung von 1851 gezeigt. Zur Gewinnung des Oels werden die Samen mit Wasser gekocht, wobei das Oel an die Oberfläche steigt und beim Erkalten erstarrt. Es ist ein weißes, festes, bei 38° schmelzendes Fett. Es hat vor anderen Fetten den großen Vorzug, daß die daraus gefertigten Kerzen beim Ausblasen nicht den unangenehmen, erstickenden Geruch verbreiten.

Muscatbutter. Die Frucht der Myristica moschata, Muscatnuß, liefert beim Auspressen dieses Oel. Der Baum erreicht eine Höhe von 20 bis 25 Fuß und gleicht im Ansehen dem Birnbaum. Er wird auf den Molukken-Inseln, in Ost- und Westindien gebaut. Im Handel kommen verschiedene Arten der Nüsse vor, die namentlich als Gewürz gebraucht werden. Zur Gewinnung des Oels zerquetscht man die Nüsse zu einem Brei, der in Säcke eingeschlagen und einige Zeit der Einwirkung des Wasserdampfs ausgesetzt wird. Die Säcke werden dann zwischen erwärmte Metallplatten gelegt und einer lang unterhaltenen Pressung unter-

worfen. Die Ausbeute an Fett beträgt ungefähr 12 Proc. vom Gewicht der Früchte. Die Muscatbutter kommt im Handel in ovalen Stücken von ungefähr $^3/_4$ bis 1 Pfd. Gewicht vor; sie hat eine röthlichgelbe Farbe, ist ziemlich consistent und besitzt den angenehmen Geruch und Geschmack der Muscatnuß. Sie enthält nach Schrader ungefähr 52 Proc. flüssiges, 44 Proc. festes Fett und 4 Proc. eines ätherischen Oels. Das feste Fett besteht zum größten Theil aus einer eigenthümlichen Fettart, dem Myristin. Das flüssige Fett ist gelblich bis bräunlich und löst sich in kaltem Alkohol.

Die Muscatbutter kommt häufig im Handel sehr verfälscht vor und enthält manchmal kaum Spuren des eigentlichen Fettes, sondern besteht aus reinem Schmalz, welchem durch Erhitzen mit wenig Muscatnuß Geruch und durch Saffafras Farbe ertheilt ist.

Mafurratalg. Die Bewohner von Mozambique gewinnen unter dem Namen Mafurratalg aus einer in Europa wenig bekannten Frucht, indem sie dieselbe mit heißem Wasser behandeln, ein Fett, das den angegebenen Namen führt. Dieses Fett wird zur Seifebereitung angewandt. Die Mafurrakerne, oder wahrscheinlich richtiger Mafutrakerne, haben eine leichte rothe Hülle, die in der Mitte einen schwarzen Fleck hat. Jeder Kern wiegt im Mittel 0,660 Grm. Die Hülle springt beim geringsten Drucke ab; sie wiegt ungefähr 0,187 Grm., so daß der geschälte Kern also 0,473 Grm. Gewicht hat. Die Kerne sind ungefähr so groß wie eine kleine Cacaobohne; sie sind an der Innenseite flach, nach der Außenseite hin convex und spalten sich der Länge nach leicht in zwei Theile. Ihr Geschmack ist sehr bitter und die Bitterkeit hängt den daraus dargestellten Producten hartnäckig an. Der Kern der Frucht selbst ist sehr hart, entwickelt beim Zerreiben den Geruch der Cacaobohne. Durch Pressen bekommt man nur sehr wenig Fett, weshalb man zur Behandlung mit heißem Wasser seine Zuflucht nehmen muß. Mittelst Aether oder Benzin kann man aus den geschälten Kernen 65 Proc. Fett ausziehen. Der Preßkuchen, der als Dünger verbraucht werden kann, enthält 4,3 Proc. Stickstoff. Das Extract, das man daraus durch verschiedene Mittel auszieht, enthält den Bitterstoff; es wird durch Alkalien stark gefärbt. Das Fett ist gelblich, riecht wie Cacaobutter, ist leichter schmelzbar als Talg. Siedender Alkohol löst wenig davon, heißer Aether löst es in jedem Verhältniß und hinterläßt es beim Erkalten in kleinen sternförmigen Krystallen. Die Alkalien verseifen es, wobei es eine starke braune Farbe annimmt, der größte Theil des Farbstoffs aber geht in die alkalische Flüssigkeit über. Bleioxyd verwandelt es ebenfalls in Seife; die feste Säure dieses Fettes hat nach Pimentel und J. Bouis alle Eigenschaften der Palmitinsäure und die Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$. Der Mafurrakern kann in Massen von Mozambique, Madagascar und der Insel Réunion bezogen werden und ist somit als ein neues Material zur Gewinnung des Fettes zu betrachten.

Japanisches Wachs. Die Bezeichnung dieses Körpers ist eine durchaus verfehlte; es ist kein Wachs, sondern ein Glycerid, wie die übrigen vorgenannten Fette, und ist daher nicht mit dem vegetabilischen oder dem chinesischen Wachs zu verwechseln. Es wird in Ostindien aus den Früchten von Rhus Succedanea *L.* gewonnen und findet sich im Handel in großen runden Scheiben oder auch in Blöcken von Centnerschwere. Gelblich-weiß, von wachsartiger Consistenz, läßt sich zwischen den Fingern kneten und zu Pulver zerkauen. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol; beim Kochen mit letzterem wird es aufgenommen, nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Es löst sich in Aether, in Fetten und flüchtigen Oelen. Der Schmelzpunkt wird von jedem Beobachter verschieden angegeben, zwischen 40 und 58° schwankend. Es müssen demnach entweder sehr verschiedene Körper als japanisches Wachs bezeichnet werden, oder es muß diese Substanz ähnlich wie das Palmöl beim Aufbewahren eine Veränderung erleiden, welche den Schmelzpunkt erhöht. Es besteht nach den Untersuchungen von Meyer und Stahmer im Wesentlichen aus Palmitin und zwar wahrscheinlich aus Dipalmitin. Es ist vollständig verseifbar.

B. **Nicht-Glyceride. — Bienenwachs.** Es ist das Material, aus welchem die Bienen ihren künstlichen Bau, die Zellen, errichten. Sie bilden es durch die Functionen ihres Körpers und scheiden es durch besondere Organe aus. Im reinen Zustande ist das Wachs vollkommen weiß, erst durch die Berührung mit dem Honig und Blüthenstaub wird es mehr oder weniger gefärbt. Unsere Bienen liefern es von schwach gelber Farbe, ausländische Sorten sind aber gewöhnlich weit dunkler, selbst braun gefärbt. Die Beimischung von Unreinigkeiten, welche die Farbe bedingt, schadet aber nicht allein seinem Ansehen, sondern macht es auch weniger geeignet zu seiner Hauptanwendung, der Kerzenfabrikation, indem die aus rohem, gelbem Wachs gefertigten Lichter stets schlecht brennen und eine trübe rußige Flamme geben.

Die Reinigung des Wachses zerfällt in zwei Abschnitte, die Abscheidung der mechanisch beigemischten fremden Körper und die Zerstörung des Farbstoffs. Die erstere geschieht, indem man das rohe Wachs in einen zur Hälfte mit kochendem Wasser gefüllten Kessel wirft, worin es rasch schmilzt. Durch Umrühren befördert man die Berührung mit dem Wasser und sucht so das geschmolzene Wachs zu waschen. Bei nachheriger Ruhe senkt sich der größte Theil der Unreinigkeiten im Wasser zu Boden, ein Theil lagert sich zwischen dem Wasser und dem flüssigen Wachs. Nach dem Erkalten erstarrt das geläuterte Wachs zu einem festen Klumpen, den man von dem unreinen Wasser abhebt und dessen unteren Theil, da wo ihm Schmutz anhaftet, man mit einem Messer entfernt, um diesen später wieder mit rohem Wachs zu läutern. Zweckmäßig ist es, dieselbe Behandlung noch einmal mit reinem Wasser zu wiederholen, um sicher zu sein, allen noch etwa anhaftenden Honig zu beseitigen.

Die Zerstörung des Farbstoffs kann beim Wachs nicht durch künstliche Mittel bewirkt werden, weil Chlor und sonstige Bleichstoffe zersetzend auf das Wachs ein-

wirken. Man kann dabei nur die Bleiche durch Sonnenlicht und Feuchtigkeit anwenden. Um dem Wachse die dazu nöthige große Oberfläche zu ertheilen, verwandelt man es zunächst in dünne Bänder oder Späne. Dazu dient ein viereckiger Kasten von Blech, in dessen Boden mehrere enge Schlitze eingeschnitten sind. Diese sind gerade über einer horizontalliegenden hölzernen Walze befindlich, die zur Hälfte in einen mit kaltem Wasser gefüllten Behälter eingetaucht ist. Während ein Arbeiter diese Walze mit einer Kurbel um ihre Achse dreht, gießt ein anderer mit einer Kelle das geschmolzene Wachs in den Kasten. Dieses fließt durch die Schlitze aus und ergießt sich über die sich drehende nasse Walze, auf der es sofort erstarrt und in Form dünner Bänder in das Wasser fällt.

Die Wachsbänder werden aus dem Wasser genommen und auf viereckigen, mit Leinen bespannten hölzernen Rahmen in einer dünnen gleichmäßigen Schicht ausgebreitet. So werden sie auf einem Bleichplane der Sonne ausgesetzt. Täglich einmal begießt man sie mit Wasser, um sie stets feucht zu erhalten, und wendet sie, um immer neue Schichten der Sonne darzubieten. Nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Intensität des Sonnenscheins und der Temperatur, ist die Bleichung vollendet, das Wachs ganz weiß geworden. Es wird dann nur noch einmal in warmem Wasser geschmolzen, im flüssigen Zustande durch ein feines Sieb gegossen und zum Erstarren in beliebige Formen gebracht, um so in den Handel zu kommen oder zu Kerzen verarbeitet zu werden.

Eine künstliche Bleichung des Wachses giebt selten dieselben günstigen Resultate wie die Naturbleiche, indem das Wachs kaum wieder in seinen geschmeidigen Zustand zurückzuführen ist, sondern gewöhnlich krümlig und brüchig wird. Bei Anwendung von Chlor bilden sich Substitutionsproducte, die beim Verbrennen Salzsäure entwickeln und schon aus diesem Grunde diese Behandlung als unanwendbar erscheinen lassen. Es ist empfohlen worden, das geschmolzene Wachs mit einer heißen Lösung von salpetersaurem Natron zu mischen und dann Schwefelsäure zuzufügen, um durch die frei werdende Salpetersäure die Farbstoffe zu zerstören. Die dabei entstehenden Nitroproducte können aber sehr leicht ein unruhiges Brennen der Kerzen verursachen.

Eine andere Methode, welche auf die Anwendung des chromsauren Kalis basirt ist, ist von A. Smith eingeführt und ihm neuerdings für England patentirt. Zur Ausführung dieses Verfahrens (patentirt in England am 13. Juni 1859) verwendet man eine hölzerne, mit Blei ausgefütterte Kufe, welche wenigstens doppelt so groß ist, als dem Volum des darin auf einmal zu behandelnden Materials entspricht, und deren Höhe gleich oder etwas größer ist als die Weite. Am Boden dieser Kufe wird ein schlangenförmiges Bleirohr angebracht, welches mit Löchern versehen ist. Außerdem sind an derselben in verschiedener Höhe Hähne befindlich. Man bringt zunächst eine gewisse Menge Wasser in die Kufe und leitet Dampf durch das Bleirohr, bis das Wasser kocht und die Kufe gehörig erwärmt ist, worauf so viel Wasser abgelassen wird, daß für je 1 Ctnr. Wachs etwa 6 Gallonen (= 30 Maß à 2 Pfd.) zurückbleiben. Man fügt dem Wasser sodann für je 1 Ctnr. Wachs 12 bis 15 Pfd. (je nachdem das Wachs schwächer oder stärker gefärbt ist) zweifach-chromsaures Kali und 3 Gallonen oder circa 48 Pfd. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Das Wachs wird zunächst in einem anderen Gefäß mit Wasser und Dampf geschmolzen und in gewöhnlicher Manier geklärt, worauf man es entweder direct in die heiße Bleichflüssigkeit fließen oder es erst wieder erkalten läßt und sodann im festen Zustande hineinbringt. Nachdem das Wachs in die Flüssigkeit gebracht ist, leitet man Dampf durch das Bleirohr und erhält die Mischung etwa eine Stunde lang im lebhaften Kochen. Man wendet Dampf von etwa 5 Pfd. pro Quadratzoll Ueberdruck an; zu heißer Dampf ist zu vermeiden, weil er dem Wachs schädlich sein würde. Die Stoffe müssen während der Operation gut mit einander vermischt erhalten werden, was jedoch schon durch kräftiges Einleiten von Dampf erreicht wird. Von Zeit zu Zeit bringt man eine Probe der Masse in ein Glas und betrachtet dieselbe; wenn sich dabei ergiebt, daß das Wachs als eine grüne Schicht auf einer schwarzen Flüssigkeit schwimmt, ist der Proceß beendigt. Man läßt die Masse dann etwa eine halbe Stunde lang ruhig stehen, zieht das Wachs von der wäßrigen Flüssigkeit ab und läßt es in eine andere Kufe laufen, welche $1\frac{1}{2}$ Gallonen ($7\frac{1}{2}$ Maß) Wasser und 1 Pfd. Schwefelsäure oder besser Oxalsäure enthält. Man erhitzt diese Mischung mittelst Dampf, den man durch ein am Boden der Kufe befindliches Rohr leitet, zum Kochen, welches eine Stunde oder überhaupt so lange fortgesetzt wird, bis das Wachs die von Chromoxyd herrührende grüne Farbe verloren hat. Zuletzt wird das Wachs mit Wasser unter Hineinleiten von Dampf gewaschen und sodann in Formen gegossen (Polyt. Journ. 157, 156). Die Quantität des hier gebrauchten chromsauren Kalis ist so bedeutend, daß die Rentabilität des Verfahrens wohl zweifelhaft wird.

Das reine Wachs ist rein weiß, geschmack- und geruchlos, an den Kanten durchscheinend, auf dem Bruche splittrig; bei 30° erweicht es, schmilzt aber erst zwischen 63 und 64°. In der Kälte hart und spröde, sich nicht fettig anfühlend. In Wasser ist es unlöslich. Bei der Behandlung mit siedendem Alkohol zerfällt es in zwei verschiedene Theile, von denen der eine löslich, der andere unlöslich in Alkohol ist. In Aether, Fetten und flüchtigen Oelen, in Schwefelkohlenstoff, Benzol ist es löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich das Wachs, es ist nicht unverändert destillirbar. Im Destillate finden sich Palmitinsäure, Cerotinsäure und verschiedene Kohlenwasserstoffe, aber keine Sebacylsäure; die Dämpfe des destillirenden Wachses haben einen wenig unangenehmen Geruch, sie enthalten kein Acrolein, das Zersetzungsproduct des Glycerins.

Der in siedendem Alkohol lösliche Theil des Wachses wurde früher Cerin, der unlösliche Theil Myricin genannt und später wurden noch eine Reihe von anderen Körpern daraus dargestellt, deren Eigenschaften aber nicht genau studirt wurden, bis Brodie nachwies, daß das Cerin eine freie Fettsäure und zwar die Cerotinsäure sei, gemengt mit etwas Palmitinsäure,

während der unlösliche Theil im Wesentlichen aus Palmitinsäure-Mericyläther (S. 1027) bestehe.

Das im Handel vorkommende Wachs ist sehr häufig durch die verschiedensten Zusätze verfälscht, so mit Stärke, Gips, Thon, Wasser, Stearinsäure, Harz, Talg, Paraffin oder vegetabilischem Wachse. Die Gegenwart der drei ersteren läßt sich (nach Fehling) leicht erkennen, indem man das Wachs in Terpentinöl löst, wobei sie zurückbleiben. Wasser wird dem erstarrenden Wachs zugerührt, um sein Gewicht zu vermehren. Beim Schmelzen des Wachses scheidet es sich ab und ist seine Menge dann zu bestimmen. Stearinsäure und Harz lassen sich durch ihre Löslichkeit in kaltem Alkohol nachweisen. Das zu untersuchende Wachs wird mit Alkohol gekocht und dann mehrere Stunden lang an einem kalten Orte der Ruhe überlassen. Die beim Kochen gelöste Cerotinsäure des Wachses scheidet sich dabei vollständig ab und es bleibt Stearinsäure, resp. Harz in Lösung. Mischt man die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich die Stearinsäure oder das Harz, wenn diese zugegen waren, in Fettflocken ab und können dadurch nachgewiesen werden. Um eine Verfälschung mit Talg zu entdecken, muß man vorher die Fettsäuren desselben in Freiheit setzen und kann dann die Prüfung mit Alkohol vornehmen. 2 Grm. Wachs werden mit 100 C.-C. einer Natronlauge, welche im Liter 4 Grm. reines Natronhydrat enthält, etwa zwei bis drei Minuten lang gekocht; die Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure angesäuert; nach dem Erkalten nimmt man das mit den Fettsäuren des Talgs gemischte Wachs ab und behandelt es mit Alkohol wie oben angegeben (Fehling).

Paraffin läßt sich, nach Landolt, durch Behandlung des Wachses mit rauchender Schwefelsäure nachweisen. Man erwärmt ein nußgroßes Stück Wachs mit rauchender Schwefelsäure in einer Porzellanschale. Es tritt dabei eine ziemlich heftige Reaction ein, die Masse schäumt auf und das Wachs wird durch die Schwefelsäure verkohlt. Sobald die Reaction nachläßt, erwärmt man noch etwas und läßt dann erkalten. Das Wachs ist durch die Säure vollständig zerstört, während das Paraffin nicht angegriffen wird und erstarrt auf der Säure schwimmt, von der es durch Waschen mit Wasser befreit werden kann. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure wird ein Theil des Paraffins ebenfalls zerstört, jedoch nicht so viel, daß diese Methode nicht brauchbare Resultate gäbe.

Zur Nachweisung von vegetabilischem Wachs dient, nach Robineaud, das Verhalten gegen Aether. Das vegetabilische Wachs ist fast vollständig in kaltem Aether löslich, von reinem Wachs lösen sich annähernd 50 Proc. 1 Grm. des zu untersuchenden Wachses wird in kleine Stücke zerschnitten und mit 50 Grm. Aether kalt digerirt. Nach kurzer Zeit bringt man das Ungelöste auf ein gewogenes Filter, wäscht den Rückstand vollständig mit Aether aus, läßt das Filter an der Luft trocken werden und bestimmt das Gewicht. Da 0,500 Grm. Rückstand dem angewandten 1 Grm. Wachs entsprechen würden, so braucht man nur das Gewicht des Rückstandes mit 200 zu multipliciren, um den Gehalt in Procenten zu finden.

Chinesisches oder vegetabilisches Wachs. Ueber den Ursprung dieses Wachses weiß man nichts Bestimmtes; von Einigen wird angegeben, daß es freiwillig aus dem Rhus succedanea fließe — wohl eine Verwechslung mit dem ganz verschiedenen japanischen Wachs —, nach Anderen ist es das Secretionsproduct eines Insects. Es ist eine glänzend weiße krystallinische Masse, von faseriger Textur, dem Wallrath ähnlich, aber spröder. Es besteht nach den Untersuchungen von Brodie im Wesentlichen aus Cerotinsäure-Cerylläther (S. 1027).

Wallrath, Spermaceti, findet sich in eigenen Knochenhöhlen im Kopfe des Pottfisches, Physeter Macrocephalus, gemengt mit einem fetten Oele (s. Döglingsäure S. 1028 und Thranarten) und durch die Wärme des thierischen Körpers in diesem gelöst. Nach dem Tode des Thieres und beim Erkalten des Oels krystallisirt das feste Fett heraus. Zur Entfernung des Oels preßt man stark, wäscht mit Kalilauge, welche das Oel verseift und den Wallrath zurückläßt. Nach dem Waschen mit Wasser wird er geschmolzen und so meistens in den Handel gebracht. Weiß, schuppig, perlglänzend, spröde, zart anzufühlen, schmilzt je nach dem Grade seiner Reinheit zwischen 38 und 47°.

Durch Krystallisation aus Weingeist läßt sich das Wallrathfett, Chevreul's Cetin, reinigen; es bildet dann zarte, weiße, perlglänzende Blättchen, die aber ebenfalls, da sie ein Gemenge verschiedener Körper in wechselnden Verhältnissen sind, keinen festen Schmelzpunkt haben.

Der wesentlichste Bestandtheil des Wallrathfetts ist Palmitinsäure-Cetyläther (S. 1027), außerdem finden sich noch verschiedene andere Aetherarten der Stearinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure darin, diese bilden jedoch immer nur die geringere Menge.

II. Flüssige Fette oder Oele.

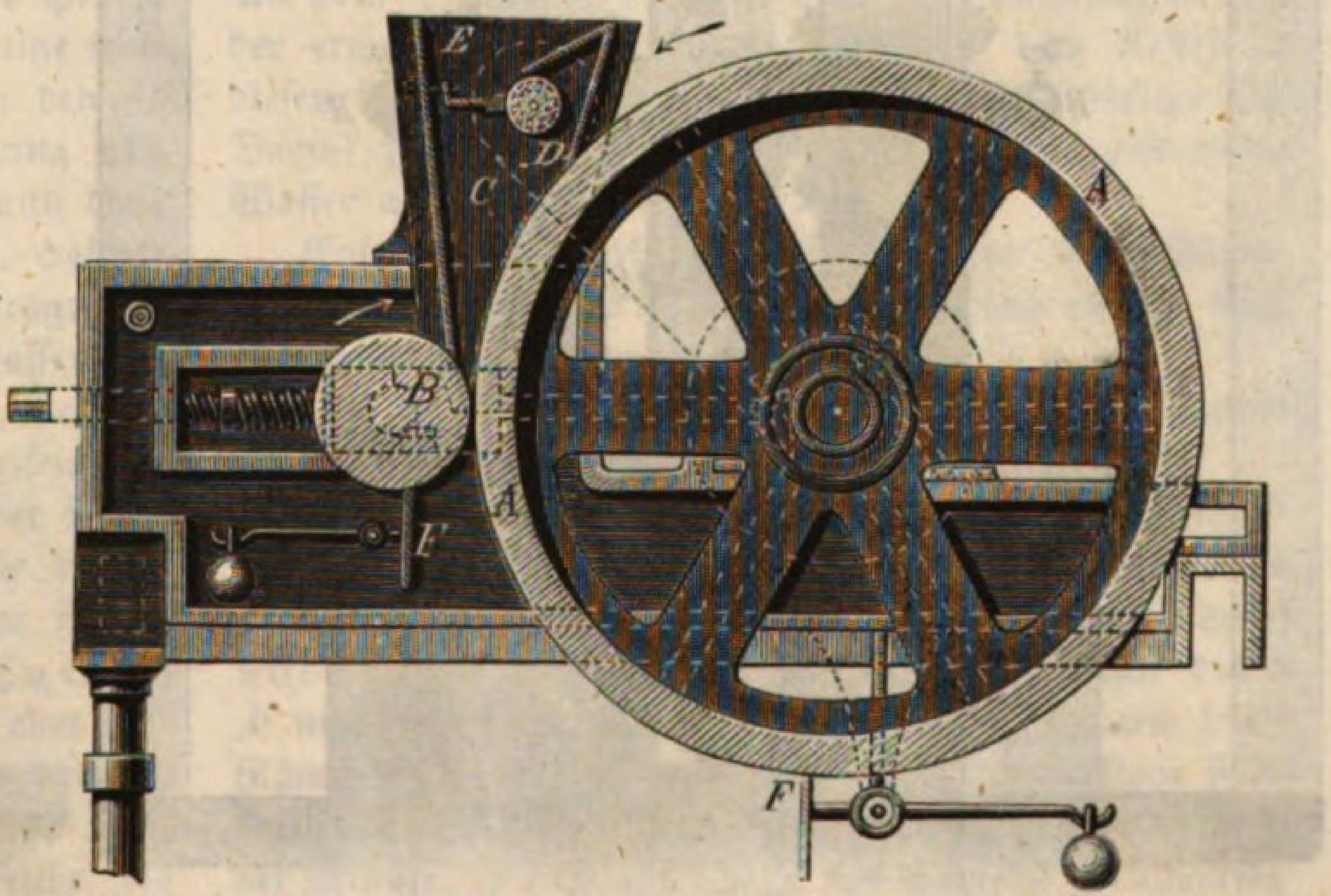
Vorkommen. Die Oele finden sich in großen Quantitäten sowohl im Pflanzen- wie im Thierreich, sie kommen in verschiedenen Theilen der Pflanzen vor, namentlich in den Samen und der fleischigen Masse der Früchte, sehr selten in den Wurzeln. Sie sind in dem Theile der Samen enthalten, aus welchem sich die Kotyledonen entwickeln, nicht in dem Theil der Plumula oder Radicula; in den Oliven ist das Oel in der Fleischmasse enthalten, welche die Kerne umgiebt. Die an Oel reichsten Samen sind die, deren Pflanzen zu den Cruciferen gehören, darauf folgen die Drupaceen, Amentaceen und Solaneen. Der Leinsamen liefert 28 Proc., die Winterrübsen 33 Proc., Ricinussamen 60 Proc. Oel. Die Ausbeute an Oel aus den verschiedenen Samen variirt aber nicht allein nach der Art des Samens, sondern derselbe Samen giebt auch eine verschiedene Ausbeute je nach dem Klima und der Culturmethode. Der Samen sollte reif, frisch und überhaupt von guter Qualität sein. Die Ausbeute an Oel ist immer geringer als die wirklich im Samen vorhandene Menge und die in dem Rückstand oder in den Oelkuchen verbleibende Menge ist um so größer, je reicher die Samen an Stärkmehl, Holzfaser und eiweißartigen Massen sind.

Eine genaue Kenntniß des Oelgehalts der einzelnen Samenarten oder Früchte ist für die Fabrikation von großer Wichtigkeit, man sollte daher beim Ankauf des Rohmaterials stets eine Prüfung desselben vornehmen. Sie ist ungemein leicht und in kurzer Zeit auszuführen. Der Samen wird zunächst so fein wie möglich gepulvert, wozu man sich am zweckmäßigsten einer guten feinen Kaffeemühle bedient, und dann in beliebiger Quantität, etwa 10 Grm., genau abgewogen. Die Substanz übergießt man in einem Kochfläschchen mit ihrem fünf- bis sechsfachen Volum Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und erhitzt im Wasserbade zum Sieden, wobei man den Hals der Kochflasche mittelst eines durchbohrten Korkes mit dem Abflußrohr eines Kühlapparats verbindet, so daß das verdunstete Lösungsmittel immer wieder auf die zu extrahirende Substanz zurückfließt. Welches von diesen Lösungsmitteln man anwenden will, bleibt sich im Wesentlichen gleich, nur muß es rein sein und darf namentlich keine nicht flüchtigen Bestandtheile enthalten, — der im Handel vorkommende rohe Schwefelkohlenstoff ist dazu nicht zu benutzen, weil er stets freien Schwefel enthält, der beim Verdunsten zurückbleiben würde; Aether ist immer das am leichtesten rein und am billigsten zu beschaffende Lösungsmittel. Nach etwa halbstündigem Sieden läßt man erkalten, gießt die klare Lösung des Fettes durch ein kleines trockneS Filter in eine trockne, vorher genau gewogene Kochflasche und kocht den Rückstand noch einmal mit Aether aus. Die erste Portion der ätherischen Fettlösung destillirt man nun im Wasserbade, um den Aether wieder zu gewinnen, zu dem dabei zurückbleibenden Oele filtrirt man das zweite Extract, destillirt auch dieses und wäscht dann den unlöslichen Rückstand so lange mit Aether, bis dieser nichts mehr aufnimmt und farblos abfließt. Diese Lösung wird ebenfalls verdunstet und endlich der Oelrückstand in dem Glase auf 100° erhitzt und dabei häufig Luft mittelst einer Glasröhre durch das Glas geblasen, um geringe Mengen von Wasser, welche im Oele enthalten sein könnten, zu verdampfen und fortzuschaffen. Das schließlich im Glase zurückbleibende Oel wird gewogen und nach seiner Menge der Gehalt berechnet.

Darstellung der Oele aus den Samen. Die vegetabilischen Oele werden meistens durch Pressen erhalten, nachdem die Samen vorher zerquetscht oder gepulvert waren. Manche Samen lassen hierbei ihren Oelgehalt leicht ausfließen und geben eine große Ausbeute an Jungfernöl, welches sich durch seinen Geschmack vortheilhaft auszeichnet; andere, namentlich solche, die sehr reich an schleimigen Substanzen sind, geben das Oel nur schwierig ab und müssen bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden, ehe man das Oel auspressen kann. Durch die Erhitzung gerinnt das Eiweiß und das Oel wird flüssiger, wodurch es sich dann leicht von den übrigen Theilen trennen läßt. Die Erhitzung des Samens muß indeß sehr vorsichtig geleitet werden, weil sonst die Oele leicht, sowohl in der Farbe wie im Geschmack, verdorben werden.

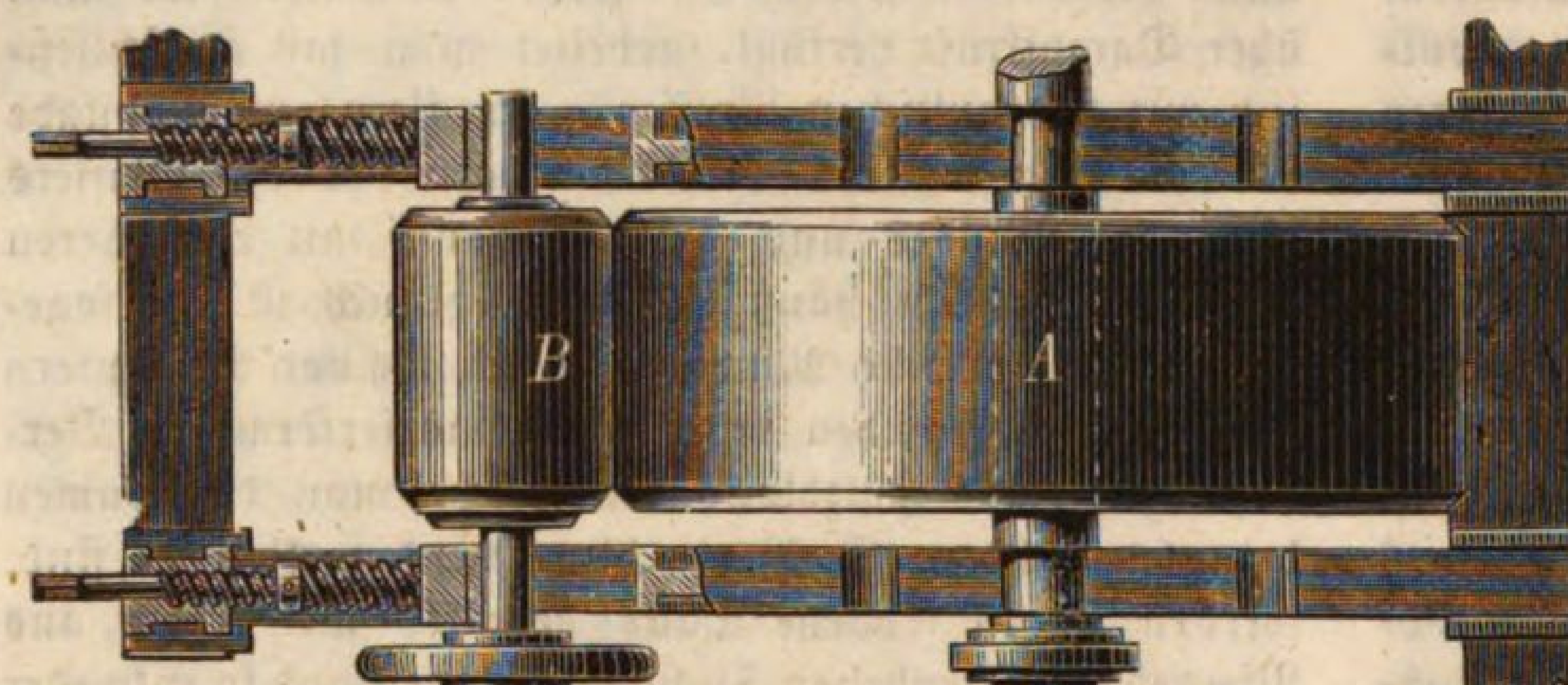
Je nachdem man im größeren oder kleineren Maßstabe arbeitet, wird das Verfahren bei der Oelgewinnung verschieden sein. In großen Anstalten, wo man über Dampfkraft verfügt, arbeitet man fast ausschließlich mit hydraulischen Pressen. Im kleineren Maßstabe bedient man sich als Triebkraft entweder des Wassers oder des Windes und arbeitet dann mit einfacheren Apparaten. Am häufigsten in Gebrauch ist die sogenannte holländische Mühle. Eine Reihe von Stampfern mit eisernen Schuhen arbeiten in mörserförmigen Vertiefungen eines Holzblocks, in welche man die Samen bringt; nachdem sie hierin hinreichend zerkleinert sind, werden sie in wollene Säcke gepackt, mit einem aus Pferdehaar gewobenen Tuche umschlagen und so entweder in einer gewöhnlichen Schraubenpresse oder in einer Keilpresse einem möglichst starken Drucke ausgesetzt. Weit zweckmäßiger ist es jedoch, die Samen nicht in einem Stampfwerk zu zerkleinern, sondern sie unter zwei vertical gehenden Mühlsteinen von hartem Granit zu mahlen. Man ist dann sicher, durch die drückende und quetschende Wirkung, welche zugleich von den Steinen ausgeübt wird, eine weit vollkommnere Zerreißung der Zellen des Samens zu erlangen. Diese Mahlgänge sind so eingerichtet, daß hinter einem jeden Mühlstein eine scharfe Klinge geht, welche die etwa am Boden haftenden Theile stets lockert und sie der Wirkung des anderen Steines aussetzt. Wendet man dann außer dieser Mühle noch ein Stampfwerk an, so erreicht man sicher eine möglichst vollständige Aufschließung aller Samentheile. Die Anwendung eines Mahlwerks hat vor dem Stampfwerk noch den bedeutenden Vorzug, daß in letzterem die einzelnen Samenkörner sich leicht dem Schlage des Stampfers entziehen können, indem sie, vermöge ihrer natürlichen Schlüpfrigkeit, beim jedesmaligen Niederfallen des Stampfers an den Wänden des Mörsers in die Höhe gleiten können. Außerdem verursachen die Stampfwerke einen kaum zu ertragenden Lärm und sie erschüttern die Wände der Gebäude in einem solchen Maße, daß das Mauerwerk bald in Gefahr kommt, zerstört zu werden.

Fig. 655.



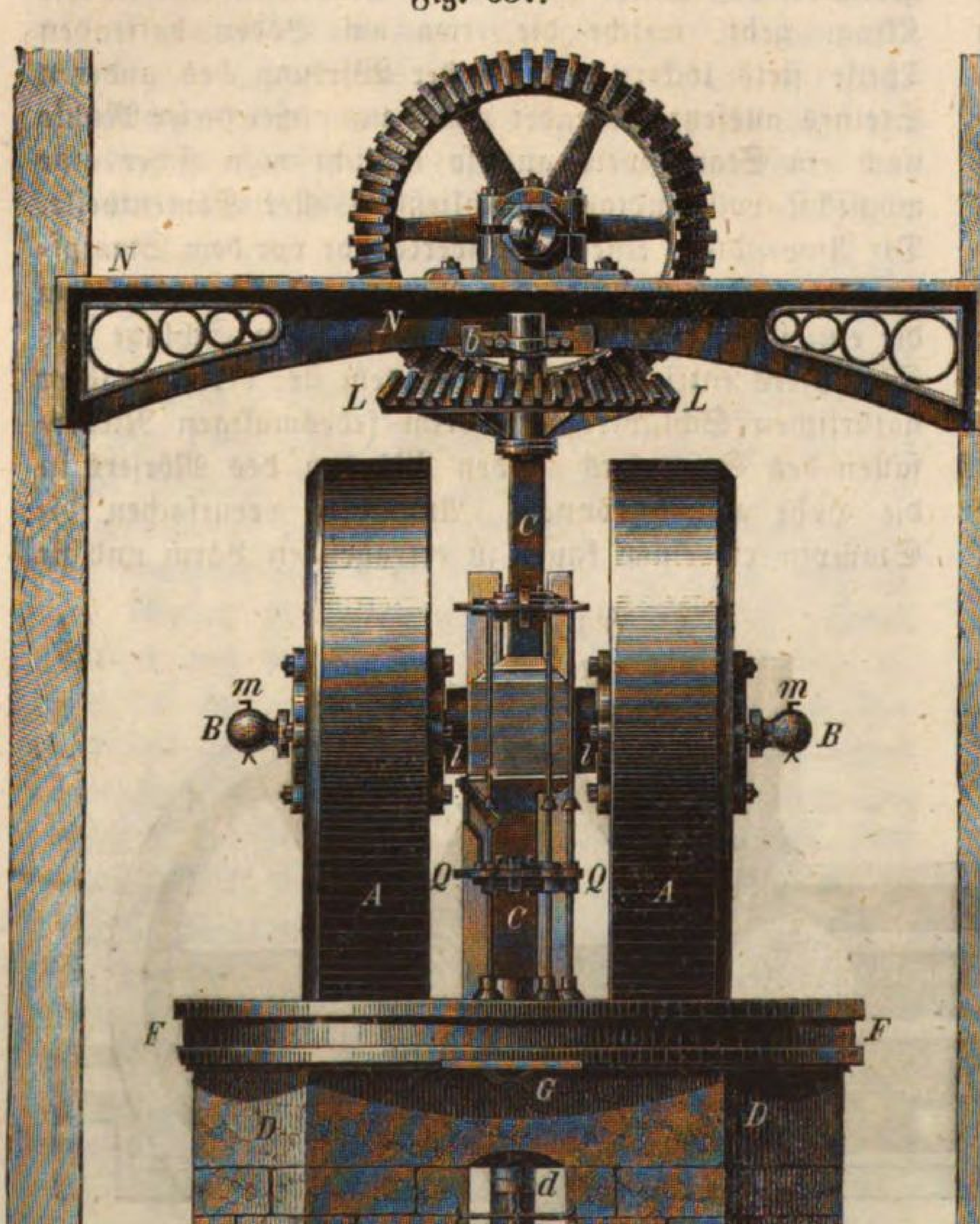
In allen neueren Oelmühlen ist das Stampfwerk ganz abgeschafft und durch ein **Quetschwerk** ersetzt, welches dem Mahlgange vorarbeitet. Dieses Quetsch-

Fig. 656.



werk besteht aus zwei horizontal liegenden eisernen Walzen, denen der vorher sorgfältig gereinigte Samen durch einen Rumpf zugeführt wird und die dazu bestimmt sind, die Samenhülsen zu zerreißen und den Kern zu zerdrücken. In der Construction des Quetschwerkes kommen noch Verschiedenheiten vor; so findet man sie mit zwei gleich großen Walzen und mit zwei Walzen von verschiedenen Durchmessern, mit glatten oder gerif-

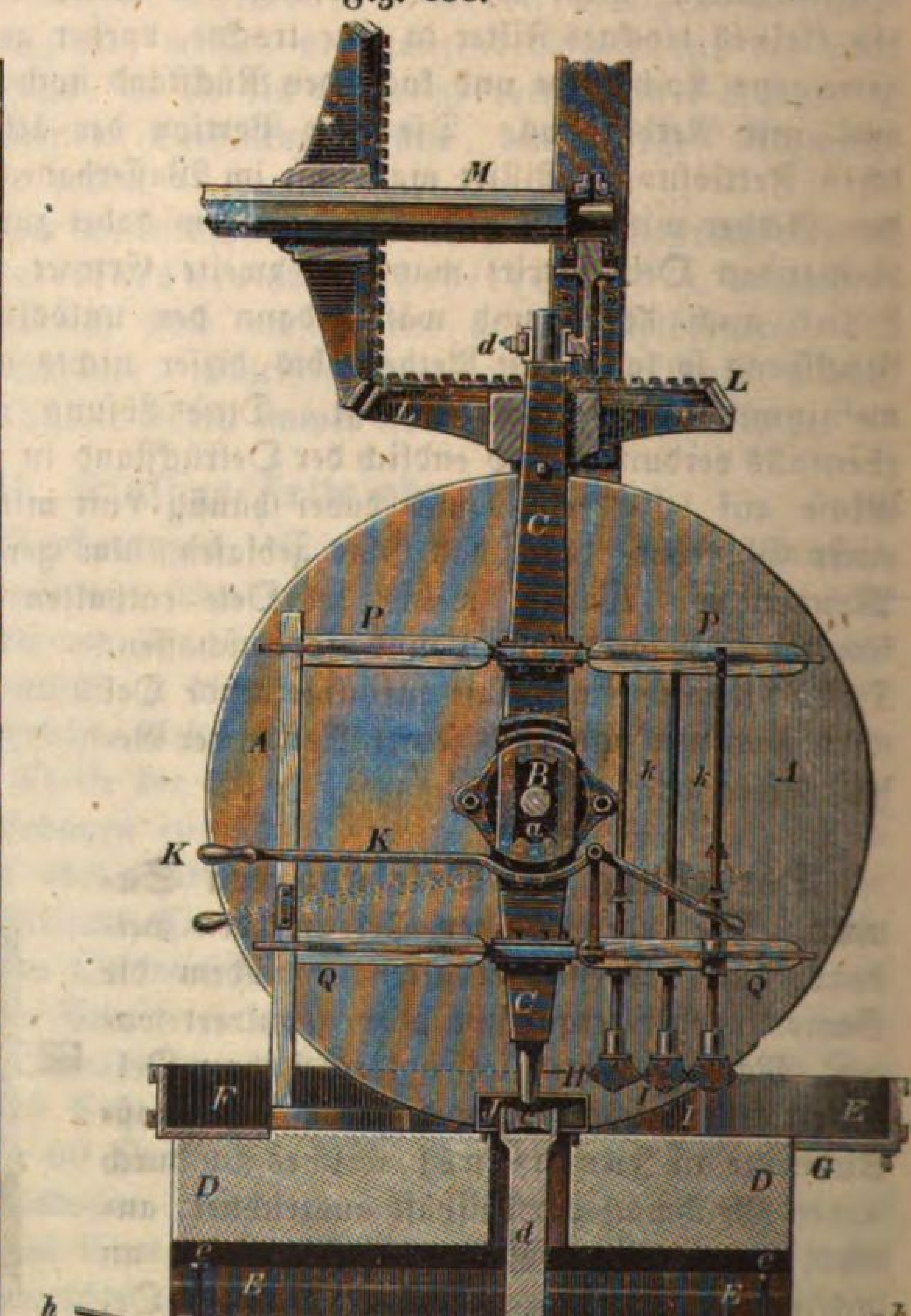
Fig. 657.



felten Walzen. Es hat sich durch die Erfahrung erwiesen, daß es am zweckmäßigsten sei, zwei glatte Walzen von verschiedenen Durchmessern anzuwenden, und zwar macht man den Durchmesser der kleineren 1 Fuß, den der großen Walze 4 Fuß und giebt ihnen eine Breite von 16 Zoll.

Ein Quetschwerk dieser Construction ist in Fig. 655 im Durchschnitt, in Fig. 656 im Grundriß dargestellt. Die große Walze A macht 56 Umdrehungen in der Minute und treibt durch Reibung die kleinere B, deren Lager beweglich sind und durch Stellschrauben denen der großen Walze beliebig genähert oder von dieser entfernt werden können, so daß man auf diese Weise die Stellung der Walzen zu einander reguliren kann. Die Körner werden durch den Rumpf C zugeleitet. Die cannelirte Walze D, welche außerhalb des Rumpfes eine Riemenscheibe trägt, auf welche die Bewegung von einer zweiten Scheibe von der Achse der großen Walze übertragen wird, bezweckt die gleichmäßige Vertheilung des Samens auf die Walzen. Durch die mittelst Schrauben stellbare Platte E kann man die in einer gewissen Zeit zuzuführende Menge Samen bestimmen, indem um so mehr Samen zwischen die Quetschen kommen muß, je weiter die Platte von der Walze entfernt ist, je größer also die Oeffnung des Rumpfes wird. Unter den Walzen sind

Fig. 658.



Schaber F angebracht, welche alles an den Walzen haftende Mehl beständig entfernen. Ein solches Quetschwerk von den angegebenen Dimensionen lie-

fert in einem Arbeitstage von 11 Stunden 90 Ctnr. Mehl.

Alte Samen oder überhaupt solche, denen der Oelgehalt nur schwierig zu entziehen ist, pflegt man vor und während der Zerkleinerung etwas mit Wasser zu befeuchten, damit dieses das Oel verdrängen könne.

Durch das Quetschwerk allein kommt der Samen nicht zu genügender Feinheit, er wird deshalb noch zwischen stehenden Steinen fein gemahlen. Ein von Leblanc construirtes Mahlwerk oder Oelgang ist in Fig. 657, 658 und 659 dargestellt.

Fig. 659.

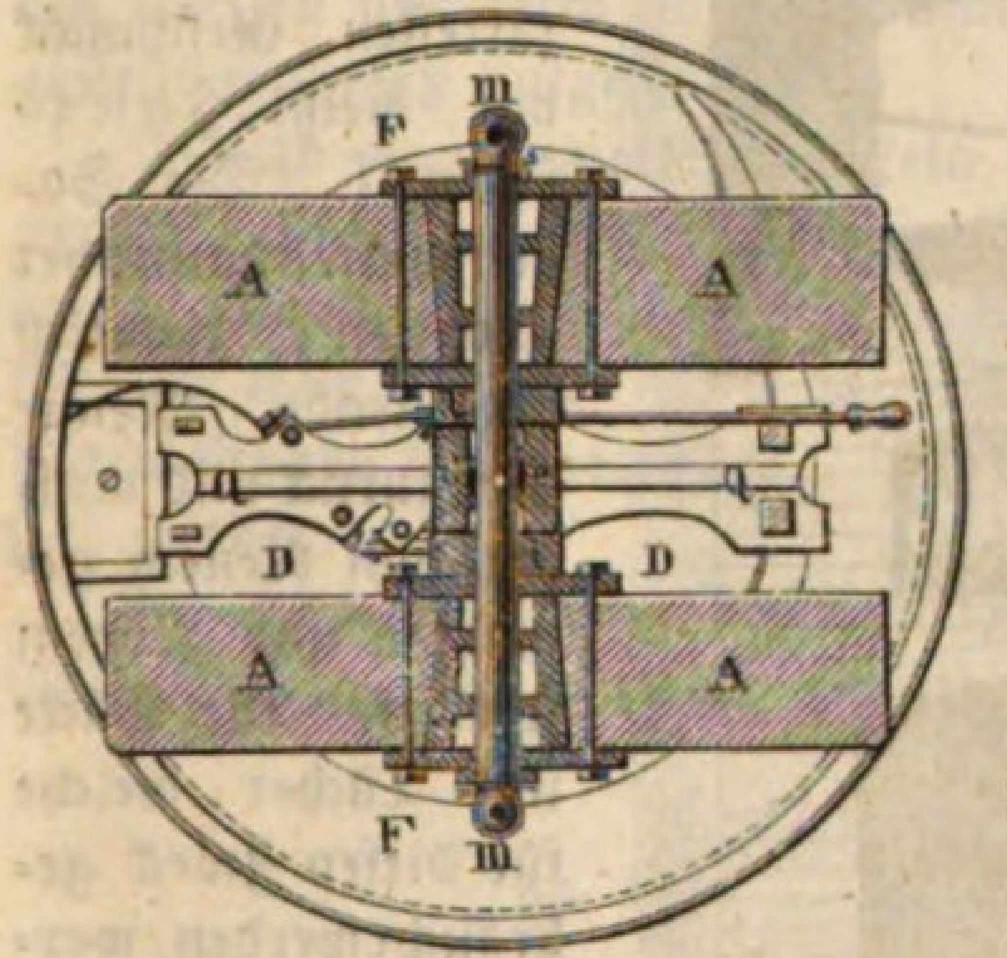
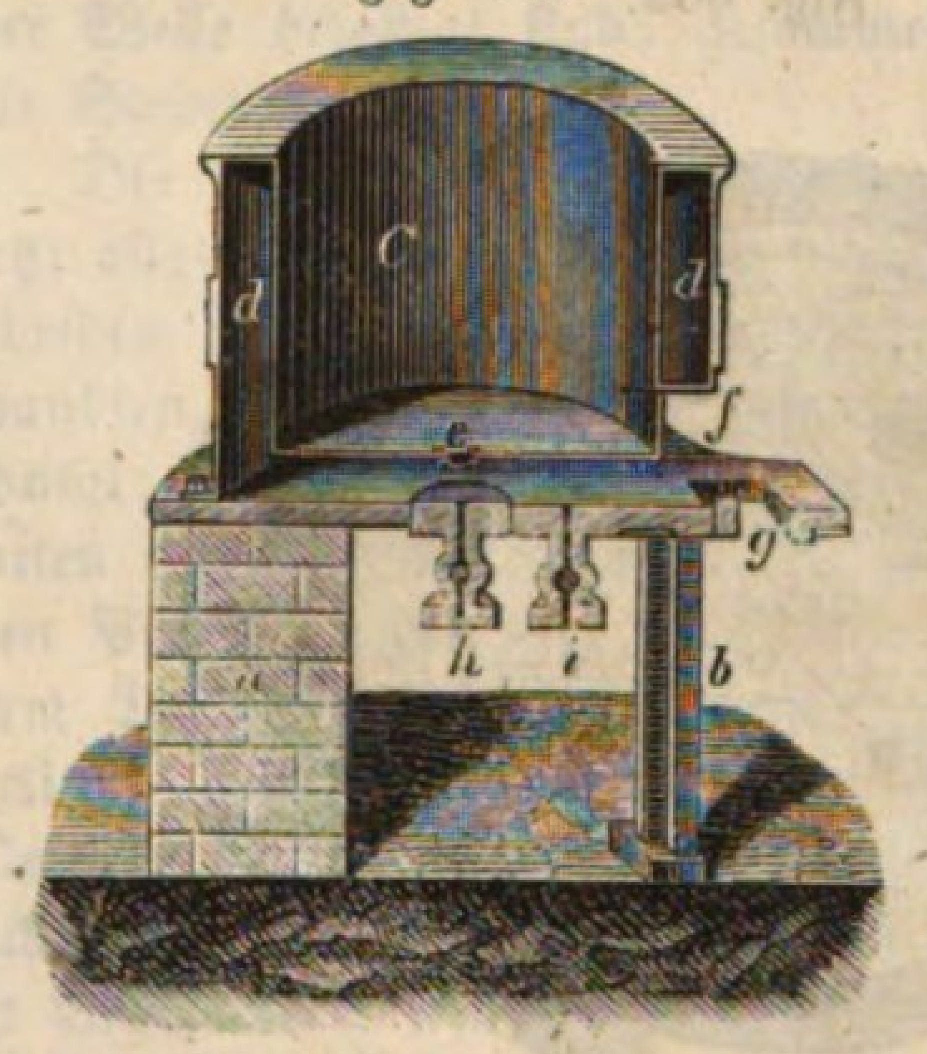


Fig. 657 ist ein Aufriß, Fig. 658 ein Durchschnitt in verticaler Richtung durch das Centrum der Hauptwelle, Fig. 659 ein horizontaler Durchschnitt nach der Achse der Steine. (Nach Dumas.) *A A* sind die Mühlsteine oder Läufer an einer gemeinschaftlichen Achse *B*, welche durch einen in der verticalen Welle *C* befindlichen Einschnitt *a* geht. *D* Bodenstein, auf dem sich die Steine bewegen und auf welchen der Samen geschüttet wird. *E* das den Bodenstein tragende Mauerwerk. *F* hölzerner runder in den Stein *D* einfassender Rand. Diese Einfassung ist in den Bodenstein eingefalzt, so daß von diesem nur die der Einwirkung der Läufer ausgesetzte Fläche offen liegt. *G* Trichter in der kreisförmigen Umgebung, welchen man öffnet, um den zerriebenen Samen herabfallen zu lassen; unter diesem Theil des Randes ist ein Theil des Bodensteins weggenommen, so daß der Samen in einen Behälter von der Form dieses Ausschnittes fällt. *HI* Schabeisen, um die zerstreuten Samen unter die Läufer zu streichen; *H* von Eisenblech, *I* von Holz. *J* Abräumer, welchen man mittelst des Hebels *K* auf und nieder lassen kann und der das fertige Samenmehl gegen den Trichter *G* bringt, durch den es fällt. *L* conisches Rad, welches die Bewegung von dem an der Achse *M* befestigten Rade erhält und diese der Welle *C* mittheilt. *N* gußeiserner Bogen, welcher die Zapfenlager der Welle *C* und der Achse *M* trägt. *O* gußeiserne Brücke, in der das Stück *d* eingelassen ist; in letzterem ist die Pfanne *c* befestigt. *PQ* gußeiserne Querstücke, wodurch die Stangen der Schabeisen *HI* gehalten werden. *a* länglicher Einschnitt in der Welle *C*, worin die Achse *B* geht und wodurch die Läufer sich emporheben und senken können, je nachdem sie auf Hindernisse stoßen. *b* Büchse, in der die Welle *C* sich dreht. *e* Schrauben, um die Brücke *O* höher oder niedriger zu stellen, um die Welle *C* senken zu können, wenn man die Verbindung der beiden Triebräder *LM* unterbrechen will. *f* Eisenplatten, gegen welche die Schrauben gerichtet sind. *g* hölzerner Keil, der das Durchbiegen der Brücke *O* verhindert und die Schrauben *e* leichter beweglich macht. *h* Seile zur Bewegung des Keils *g*. *i* Sperrhaken an den aufrechtgehenden Stangen der Schabeisen befestigt und dazu bestimmt, den Hebel *K* zu empfangen, wenn dieser herabdrückt, um den Abräumer *J* emporzuheben; die punktirten Linien deuten diese Lage an. *j* kreisrunde Büchse zur Verhinderung des Durchfallens des Samens durch die Oeffnung im Bodenstein. *kk* Stangen zum Halten des Abräumers *J*, sie sind in den Querstücken *PQ* beweglich. *l* Scheibe, um die Läufer zu verhindern, zu nahe an die Welle *C* zu kommen. *mm* Köpfe an der Achse *B*, um die Läufer festzuhalten.

Die zerkleinerten Samen werden in den meisten Fällen aus den oben erwähnten Gründen vor dem Pressen gelinde erwärmt. Dies geschieht entweder auf freiem Feuer oder durch Anwendung von gespanntem Dampf. Die Wärme des siedenden Wassers ist indessen vollkommen hinreichend, um das Eiweiß zu coaguliren; man sollte deshalb einem durch heißes Wasser oder durch Dampf erwärmten Apparat den Vorzug geben, weil man dabei keine Ueberhitzung zu befürchten braucht, welche bei freiem Feuer nur zu leicht eintritt.

Fig. 660 stellt den Durchschnitt eines solchen zum Erwärmen der Samen bestimmten Apparats dar, der unter dem Namen von Halette's Dampfkessel bekannt ist.

Fig. 660.



a ist das Mauerwerk, welches nebst dem eisernen Pfeiler *b* den Kessel trägt. Der Kessel *C* ist mit doppelten Wandungen *dd* umgeben, zwischen denen Dampf circulirt. In dem Kessel ist ein Rührapparat angebracht. *f* ist eine Oeffnung, durch welche der Inhalt des Kessels entleert werden kann. An dem Trichter *g* befestigt man den Preßsack, so daß der erwärmte Samen unmittelbar aus dem Kessel in diesen fällt. *h* ist die Dampfröhre, durch welche der Dampf zugeführt wird; durch *i* fließt das condensirte Wasser ab und entweicht der Dampf.

Eine neuere verbesserte Construction der Wärmpfanne ist in Fig. 661 im Durchschnitt und in Fig. 662 im Grundriß gezeichnet.

Die durch Dampf geheizte Pfanne besteht aus zwei cylindrischen Kammern *A* und *B*, von denen die erstere sich über der letzteren befindet. Jede derselben ist mit einem Dampfmantel *C* umgeben, während das Mehl in den inneren Raum *D* kommt. Der Dampf wird durch das Rohr *E* zugeführt und strömt durch *F* mit dem Condensationswasser aus. Die durch beide Räume sich erstreckende Welle *G* trägt zwei Paar Flügel oder Rührarme *H* und macht 36 Umdrehungen in der Minute, so daß alle Theile des Samens gleichmäßig mit den geheizten Wänden und Boden der Kammern in Berührung kommen. Der obere Raum *D* ist mit dem Blechdeckel *I* geschlossen. Die obere Kammer *A*

wird zuerst mit Mehl gefüllt, dieses verweilt darin 10 bis 15 Minuten, dann öffnet man den Schieber J, wodurch das angewärmte Mehl durch die Oeffnung K

Fig. 661.

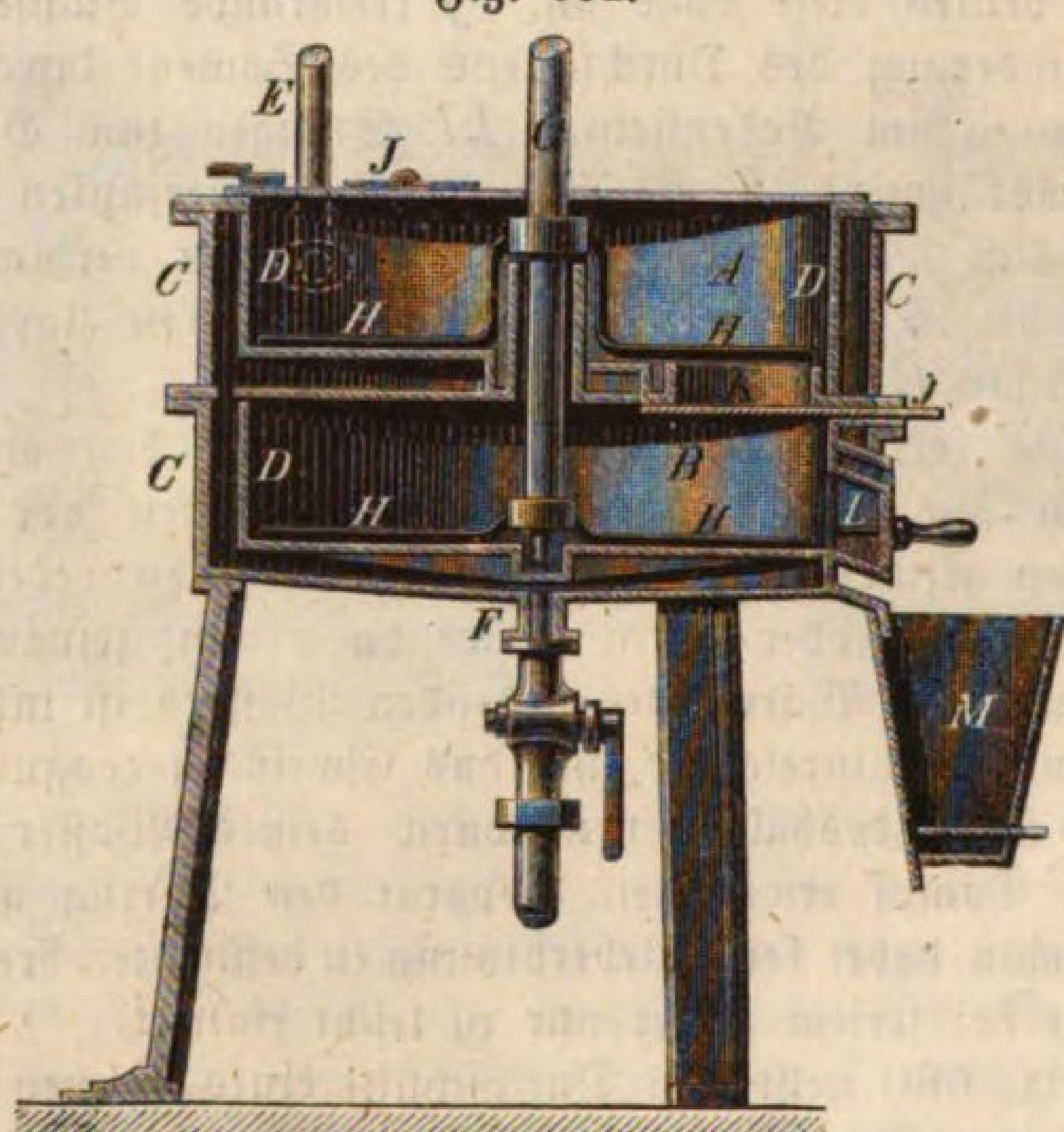
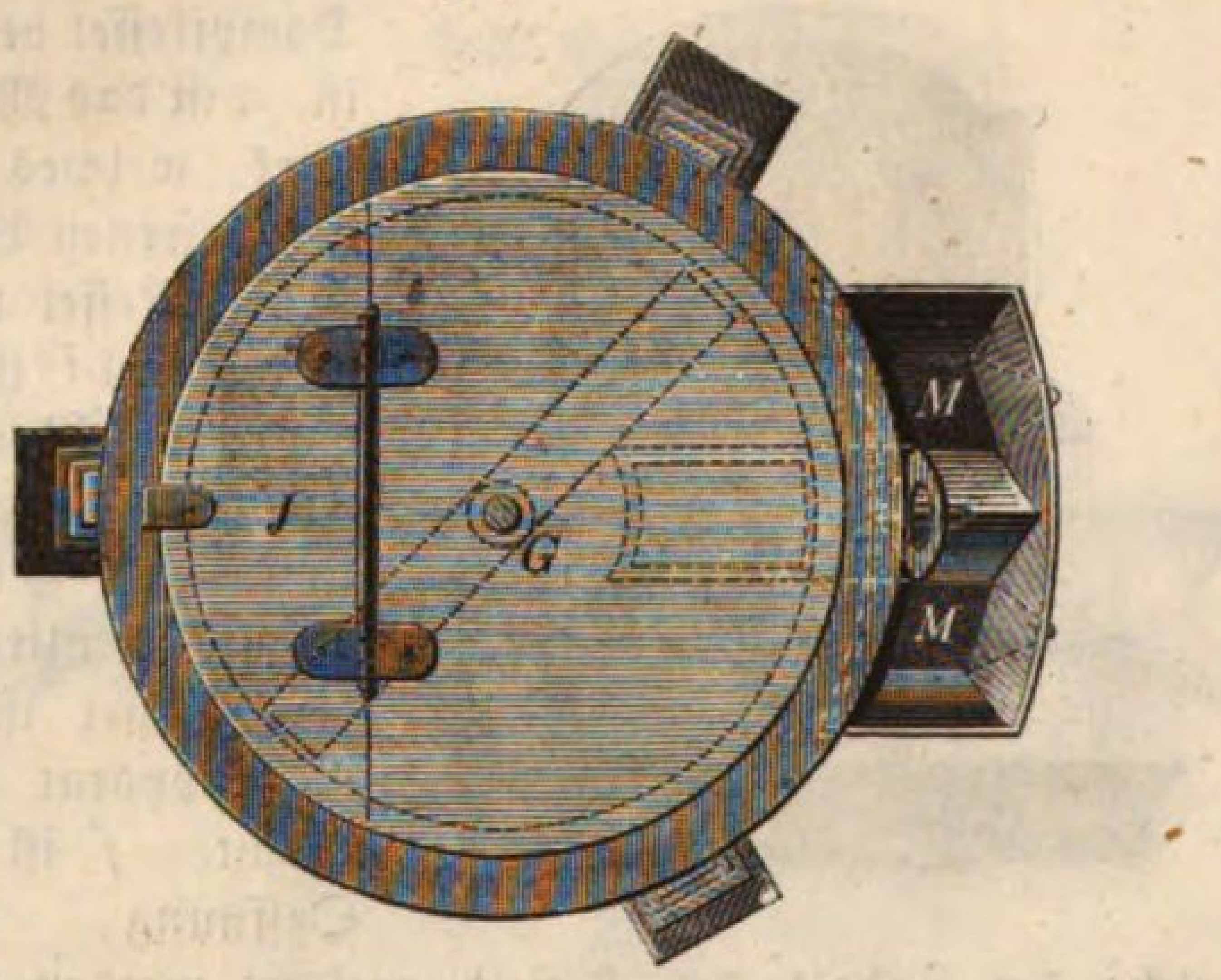


Fig. 662.



in die untere Kammer B fällt, worin es verbleibt, bis es zur Presse gebracht wird. Nach beendigter Erwärmung, durch die das Mehl auf eine Temperatur von etwa 80° gebracht wird, öffnet man die Klappe L und läßt das Mehl durch das Rührwerk in einen im Kasten M hängenden Preßsack fallen. Jede Kammer ist so groß, daß sie die Füllung einer Presse liefert.

In Fig. 663 ist ein Apparat zum Wärmen der Samen über freiem Feuer gezeichnet. Eine gußeiserne Platte B ruht unmittelbar über dem Feuerraum A und auf der Platte B steht die ringförmige Pfanne C, die durch Verschraubungen a und b an ihrem Platz erhalten wird. Der Rührapparat f dient dazu, ein Verbrennen der Samen durch zu lange Berührung mit der eisernen Platte zu verhindern. Die Welle G des Rührapparats trägt oben das Zahnrad H, welches durch das Rad I in Drehung versetzt wird. Mittelst des Hebels K läßt sich der Rührapparat beim Entleeren der Pfanne in die Höhe schieben, der Hebel wird dann von dem Haken e getragen. Nach hinreichendem Erwärmen nimmt man den beweglichen Ring der Pfanne ab und wirft das Mehl in die Trichter D, aus denen es unmittelbar in darunter gestellte Säcke fällt.

Fig. 663.



Bei der Bereitung der besten Oelsorten vermeidet man ein jegliches Erhitzen und nennt das so gewonnene Product kaltgeschlagenes Oel. Die Quantität, welche bei der ersten Pressung ausfließt und welche den zartesten Geschmack hat, heißt Jungfernöl. Die Samen halten dann aber noch eine ziemlich bedeutende Menge Oel zurück und müssen von Neuem gemahlen und gepreßt werden. Die Säcke und Tücher, welche für diesen Zweck gebraucht werden, werden aus verschiedenen Stoffen gefertigt; man muß bei der Auswahl derselben darauf achten, daß sie hinreichend stark sind, um den heftigen Druck der Pressen auszuhalten, ohne jedoch so dick und porös zu sein, daß sie zu viel Flüssigkeit aufsaugen. Meistens bedient man sich eines wollenen Tuches, welches in englischen Fabriken besonders für diesen Zweck angefertigt wird; um dieses wollene Tuch pflegt man dann noch einen aus Pferdehaar gewebten Stoff zu legen.

Man bedient sich, wie wir schon erwähnt haben, zum Auspressen des Oels entweder der Schraubenpresse, der Keilpresse oder der hydraulischen Presse. Die Schraubenpresse ist aber, wegen ihren mannigfachen Nachtheile, wohin namentlich ihre leichte Zerbrechlichkeit zu rechnen ist, fast ganz außer Gebrauch gekommen und wird nur noch in veralteten Fabriken gebraucht. Die Keilpresse ist am meisten verbreitet und wird

Fig. 664.

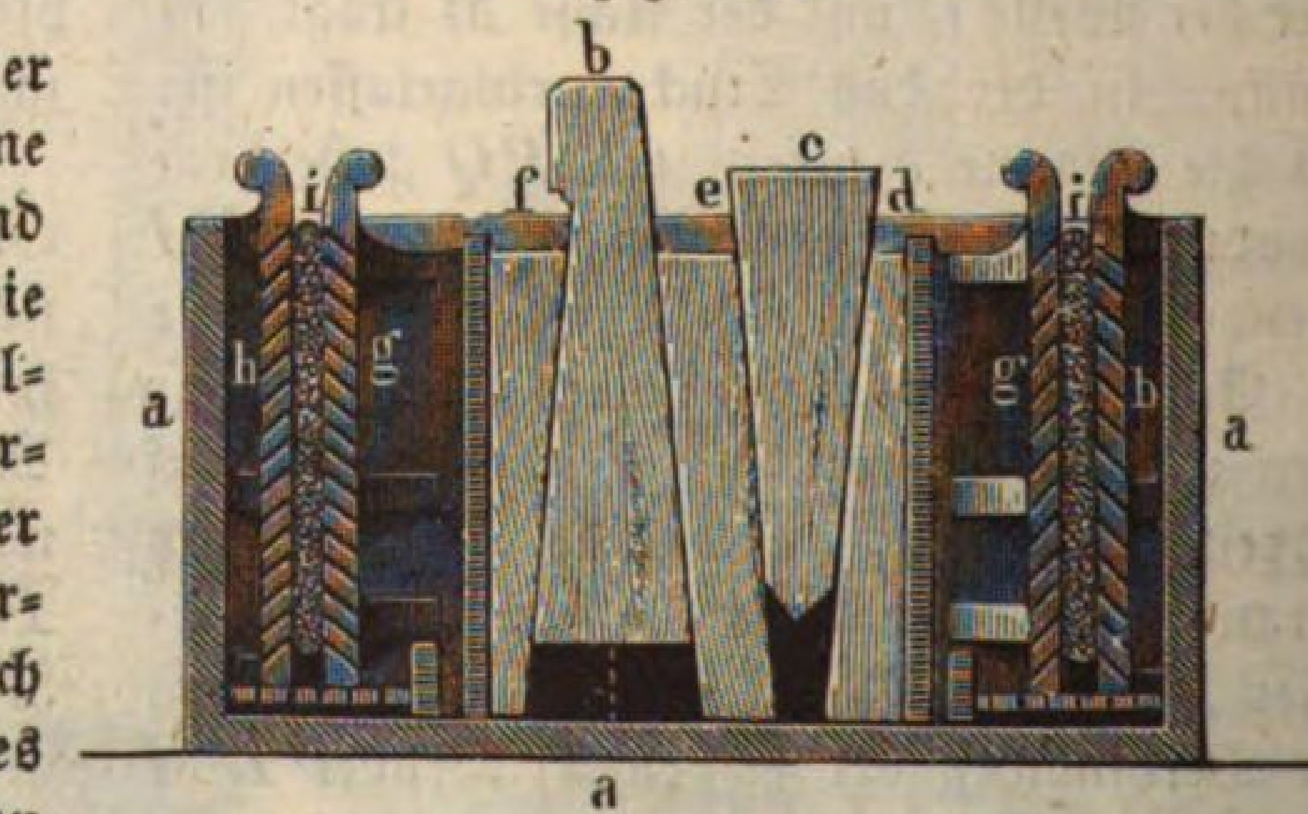


Fig. 665.



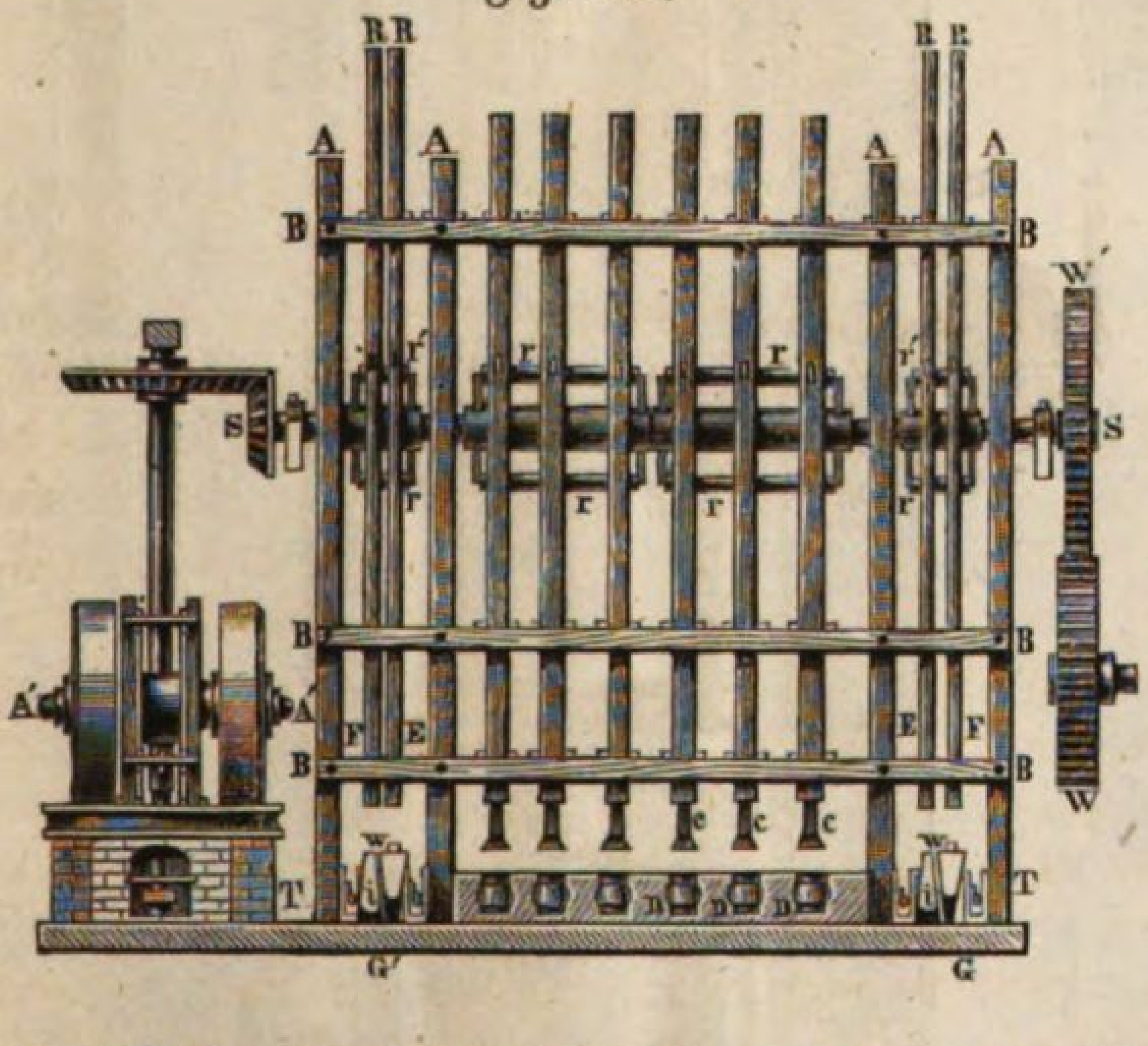
am häufigsten angewandt. Sie ist in Fig. 664 im Längendurchschnitt und Fig. 665 im Querdurchschnitt nach Beseitigung der Keile dargestellt. Sie besteht aus

einem starken gußeisernen Kasten, der durch Verankerungen noch möglichst verstärkt ist. An beiden Enden desselben sind die beweglichen Preßplatten *gh*, zwischen die der mit dem Mehl gefüllte Sack *i* gelegt wird. Es wird dann zunächst der Lösekeil *b* an einem Seile so aufgehängt, daß er die in der Fig. 664 gezeichnete Stellung einnimmt. Dann werden auch die Keile *def* in ihre Lage gebracht und schließlich der Triebkeil *c* zwischen die übrigen geklemmt. Läßt man nun das Stampfwerk auf den Keil *c* wirken, so wird dieser sich immer tiefer zwischen die übrigen einschieben und einen nach und nach stärker werdenden Druck auf die Preßplatten ausüben. Das Oel fließt durch die Oeffnungen der Platten und wird in einem unter dem Rohre *p* aufgestellten Gefäß aufgefangen.

Sobald man bemerkt, daß kein Oel mehr ausfließt, arretirt man das Stampfwerk und läßt statt dessen einen anderen Stampfer ein Paar Schläge auf den Lösekeil thun. Dieser wird dadurch in den frei gebliebenen Raum hinabgetrieben, so daß die übrigen Keile frei werden.

Fig. 666 giebt eine Ansicht einer nach französischem Princip erbauten Oelmühle, die entweder durch Wasser-

Fig. 666.



kraft, Wind oder Dampf betrieben wird. Die Triebkraft wirkt unmittelbar auf das Rad *W*, welches in ein anderes Rad *W'* eingreift; das letztere setzt die Welle *SS* in Umdrehung. Die Zerkleinerung des Samens geschieht durch die Stampfer *C*, welche in den Mörsern *D* arbeiten. Das die Stampfer tragende Gerüst *A* besteht aus vier starken aufrecht stehenden Balken, die durch die Querbalken *B* zusammengehalten werden. Die Stampfer gleiten in eisernen an dem Gerüst befestigten Haken und werden dadurch in ihrer Stellung erhalten. Die Bewegung der Stampfer geschieht durch die mit Rollen armirten Rahmen *r*, welche auf der Welle *S* befestigt sind. Sobald die Welle eine Umdrehung von 180° macht, werden die Rollen unter den Zahn der Stampfer greifen, somit den Stampfer in die Höhe heben und ihn alsbald wieder fallen lassen. Zweckmäßiger als diese Einrichtung dürfte es sein, wenn man statt dieser Rahmen eiserne Daumen in einer schraubenförmigen Linie auf der Welle anbrächte, da dann die einzelnen Stampfer in rascher Aufeinanderfolge gehoben würden, so daß eine weit geringere Triebkraft erforderlich ist, als wenn die ganze Reihe der Stampfer auf einmal gehoben wird.

Die außer Thätigkeit gesetzten Stampfer werden durch ein Hebelwerk gehalten. Die beiden Stampfer *EE* wirken auf den Triebkeil der Presse *W*; die Stampfer *FF* schlagen auf die Lösekeile *ii* und dienen dazu, die Presse auseinanderzunehmen. Die Stampfer *E* und *F* werden durch die Rahmen *r* getrieben. Das Mahlwerk wird durch dieselbe Maschine in Bewegung gesetzt, indem das zweite auf der Welle befestigte Zahnrad die Bewegung auf die verticale Mühlenwelle fortpflanzt. Die vertical gehenden Granitsteine des Mahlwerks haben eine doppelte Bewegung, die eine um ihre eigene Achse *A'*, die andere kreisförmig um die verticale Welle. Die Steine sind so gestellt, daß einer derselben um zwei Drittel seiner Breite näher an der verticalen Welle befindlich ist wie der andere, so daß die Steine auf einen größeren Theil der Oberfläche wirken, als wenn sie in gleich weiten Entfernungen von der Welle angebracht wären. Der durch die Bewegung der Steine über die ganze Oberfläche der Mühle ausgebreitete Samen wird durch gebogene Metallschneiden, welche sich gleichzeitig mit den Steinen drehen und an der Welle befestigt sind, gesammelt und wieder unter die Steine gebracht.

Die hydraulischen Oelpressen, welche sich jetzt allgemein in den großen Oelmühlen finden, unterscheiden sich kaum von den für andere Zwecke angewandten. Man stellt sie entweder vertical oder horizontal; die letztere Methode bietet größere Bequemlichkeiten zum Auffangen des Oels. Außerdem pflegt man den Preßraum mit einem doppelwandigen Gehäuse, in dem Dampf circulirt, zu umgeben, um das Preßgut gelinde zu erwärmen und dadurch das Ausfließen des Oels zu befördern. Eine Doppelpumpe dient gewöhnlich dazu, um zwei Pressen zu treiben, damit die eine in Wirksamkeit sein kann, während die andere entleert wird. Das Piston der einen Pumpe hat gewöhnlich einen Durchmesser von $2\frac{1}{2}$ Zoll, das der zweiten einen Durchmesser von 1 Zoll, welche auf einen Preßkolben von 10 Zoll Durchmesser wirken, so daß der ausgeübte Druck 6000 bis 8000 Ctnr. beträgt. Bei der alten Keilpresse bleibt der Druck völlig constant, wie lange Zeit man auch die Presse in Thätigkeit hält, selbst ohne neue Schläge auf den Triebkeil zu geben, weil die Keile nicht aus ihrer Lage weichen können. In der hydraulischen Presse wird der Druck durch eine comprimirte Flüssigkeit ausgeübt und durch Ventile erhalten; bei der enormen Spannung, welcher die letzteren ausgesetzt sind, werden sie aber leicht nachgeben und der Druck wird nicht während der ganzen Dauer des Pressens gleichmäßig bleiben, deshalb ist man bei hydraulischen Pressen gezwungen, von Zeit zu Zeit den Druck durch einige Pumpenstöße wieder herzustellen. In der hydraulischen Presse arbeitet man zu gleicher Zeit mit einer großen Anzahl von Säcken und legt zwischen je zwei derselben eine Eisenplatte, um sie alle einem möglichst gleichmäßigen Druck auszusetzen.

Nachdem die Oelkuchen aus der Presse genommen

sind, werden sie von Neuem unter Zusatz von etwas Wasser gemahlen und von Neuem gepreßt, nachdem man sie erwärmt hat. Das dabei gewonnene Oel bildet die zweite Qualität. In einigen Gegenden, so namentlich in Holland, gewinnt man durch eine dritte Pressung noch eine erhöhte Ausbeute.

Die nachstehenden Zeichnungen und Beschreibung einer liegenden hydraulischen Oelpresse entnehmen wir dem Handbuch der chemischen Technologie von Bolley.

Die Abbildungen Fig. 667 bis 671 stellen ein System gekoppelter Doppelpressen, das aus eigentlich vier Preßapparaten besteht, dar. Fig. 667 ist die eine Hälfte ein verticaler Durchschnitt, die andere Hälfte eine Seitenansicht. Fig. 668 ist zum Theil das Bild der vier Pressen, von oben gesehen, sowohl im beladenen als leeren Zustande und in verschiedener Stellung der Preßplatten, zum Theil ein horizontaler Durchschnitt.

Die Fig. 669 stellt zwei senkrechte Querschnitte dar; Fig. 670 ist die Vorderansicht und Fig. 671 der vergrößerte Querschnitt des Hahns *H*, der in den Fig. 667, 668 und 670 ersichtlich ist.

Da jede der Abtheilungen der beiden Doppelpressen ganz gleich beschaffen ist, bedarf es nur der Beschreibung einer einzelnen derselben; es versteht sich demnach von selbst, daß die in einer Abtheilung durch Durchschnitte bloßgelegten Theile ganz eben so in jeder anderen vorkommen.

AA sind die vier hohlen, gußeisernen Cylinder, in welchen die bronzenen Kolben *BB* sich bewegen; an letzteren sind befestigt die trapezförmigen gußeisernen Preßplatten *CC*. *ff* und *f'f'* sind zwei Paar Eisenstangen, die oben und unten in die Preßplatten *CC* durch Querriegel eingefugt sind. Die Querriegel *gg* oben sind etwas breiter, als die Preßplatten, so daß sie auf dem Rande der gußeisernen Seitenwände *DD* ruhen und bei der Vor- und Rückwärtsbewegung der Preßplatten zur Horizontalführung des Kolbens *B* in dem Cylinder und der Stopfbüchse beitragen; durch diese Verbindung der beiden Kolben wird ein wesentlicher Vortheil erreicht, daß nämlich der auf der rechten Seite sich von selbst nach vollendeter Pressung zurückzieht, wenn der auf der linken Seite vorwärts dringt, und so umgekehrt. *EE* sind starke gußeiserne, runde Platten, die Köpfe der Presse, an die sich die Seitenwände *D* anlegen und die dem Druck der Preßplatten *CC* vollständig Widerstand leisten müssen. Diese Kopfplatten *EE* sind durch vier starke Bindestangen *FF* mit einander verbunden. Jede dieser Stangen ist aus nur einem Stück und geht durch die ganze Länge zweier Pressen. Die Art der Befestigung ist folgende: Die Gußcylinder *AA* haben breite Kränze *a* an ihrem unteren Ende, die mit denselben aus einem Stücke gegossen sind und die nämliche Größe wie die Kopfstücke *EE*

Fig. 667.

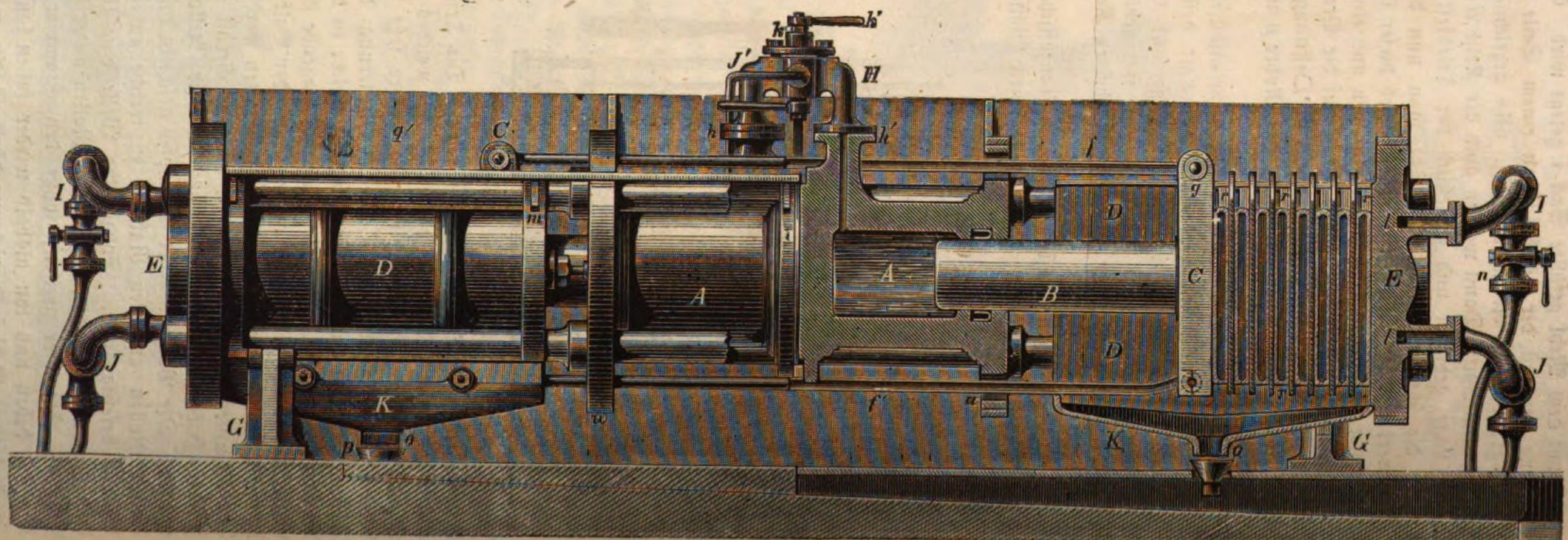
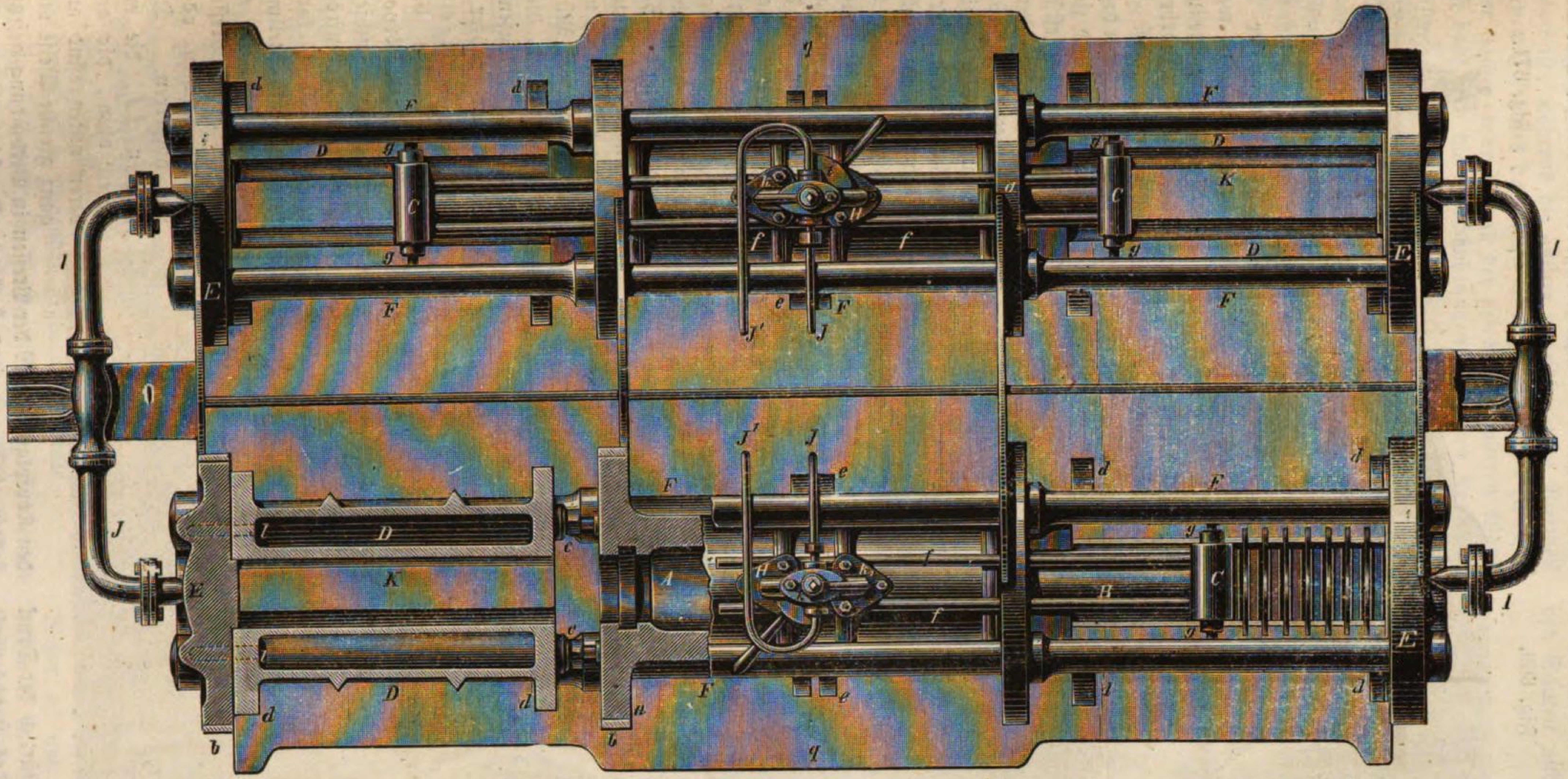


Fig. 668.



haben, jede vier Einschnitte am Rande, die als Lager für die Bindestangen FF dienen. Letztere werden also nicht durch kreisrunde Oeffnungen hindurch gesteckt und oben und unten mit Schraubenmuttern oder Riegeln befestigt, sondern in diese Lager eingelegt. Die Bindestangen haben an ihren Enden starke Köpfe, und da, wo sie durch die Kränze aa hindurchgehen, Verstärkungen. Mittelst dieser Köpfe, die sich an die Kopfplatte E, und der Verstärkungen, die sich an die Kränze aa andrücken, werden die Kopfplatten festgehalten und bieten auf diese Art außerordentlich großen Widerstand gegen den Druck der Kolben.

Damit aber die Stangen FF festliegen, sind Ausfüllstücke vorhanden, mittelst deren die Platte EE wie die Ansätze aa zu kreisrunden Scheiben ergänzt werden. Ueber die ganze Peripherie aber sind, ähnlich wie ein Radreif, Ringe bb geschlagen, die alle die Stücke fest zusammenhalten. Die Seitenwände D werden mit den Kopfstücken E noch außerdem fest zusammengehalten dadurch, daß erstere oben und unten in einen breiten, flachen Rand endigen, durch den Stangen gesteckt sind, die an ihren Enden mit Schrauben versehen sind und mittelst der Muttern cc die hohlen Seitenwände DD an den Kopfstücken EE fest anziehen. Diese rippenartigen Ränder dd in den Seitenwänden DD dienen vermöge ihrer Form ferner noch als Lager für die Bindestangen FF, die mittelst der Bänder mm an die Rippen angedrückt werden. Die Wasserzufuhr zu dem Cylinder AA erfolgt durch den Hahn H, der sich über jedem Paare der Cylinder A befindet. Es ist ein sogenannter Vierwegehahn; Fig. 671 giebt einen horizontalen Durchschnitt durch die Canäle desselben. Das Zuflußrohr steht mit den Injectionspumpen in Verbindung, während das Rohr j' für in den Cylindern A befindliches Wasser den Ausweg giebt, i ist der Griff der Lilie, an dem eine dreieckige Scheibe sitzt, die die Weite der Bahn beim Oeffnen und Schließen des Hahns regelt. Es ist aus Fig. 671 ersichtlich, daß eine Drehung der Lilie

um 90° den Zutritt des Wassers aus *j* sowohl nach dem einen wie nach dem anderen der Cylinder *A A* durch die Canäle *hh* und eben so abwechselnd den Ausfluß des Was-

Fig. 669.

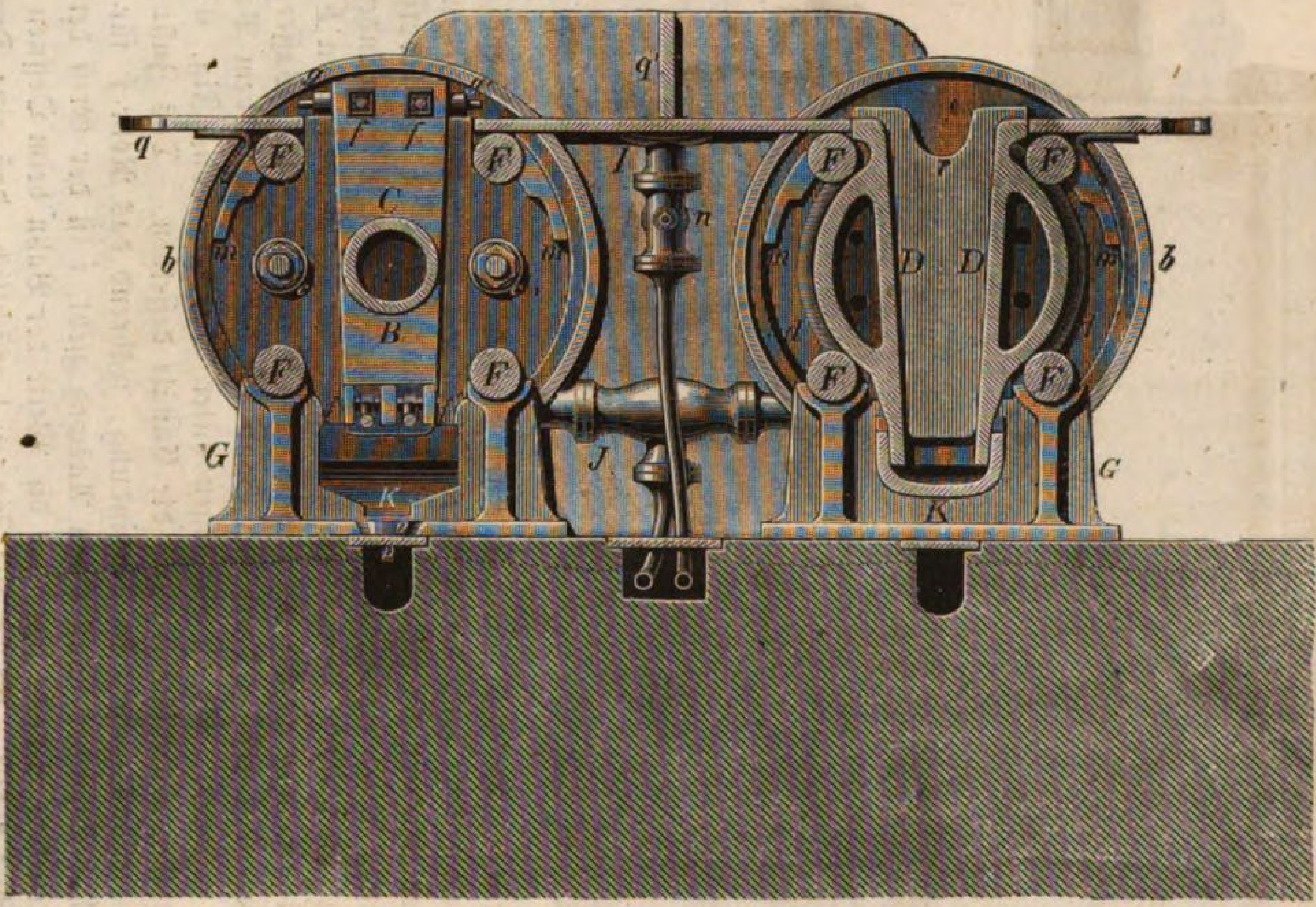
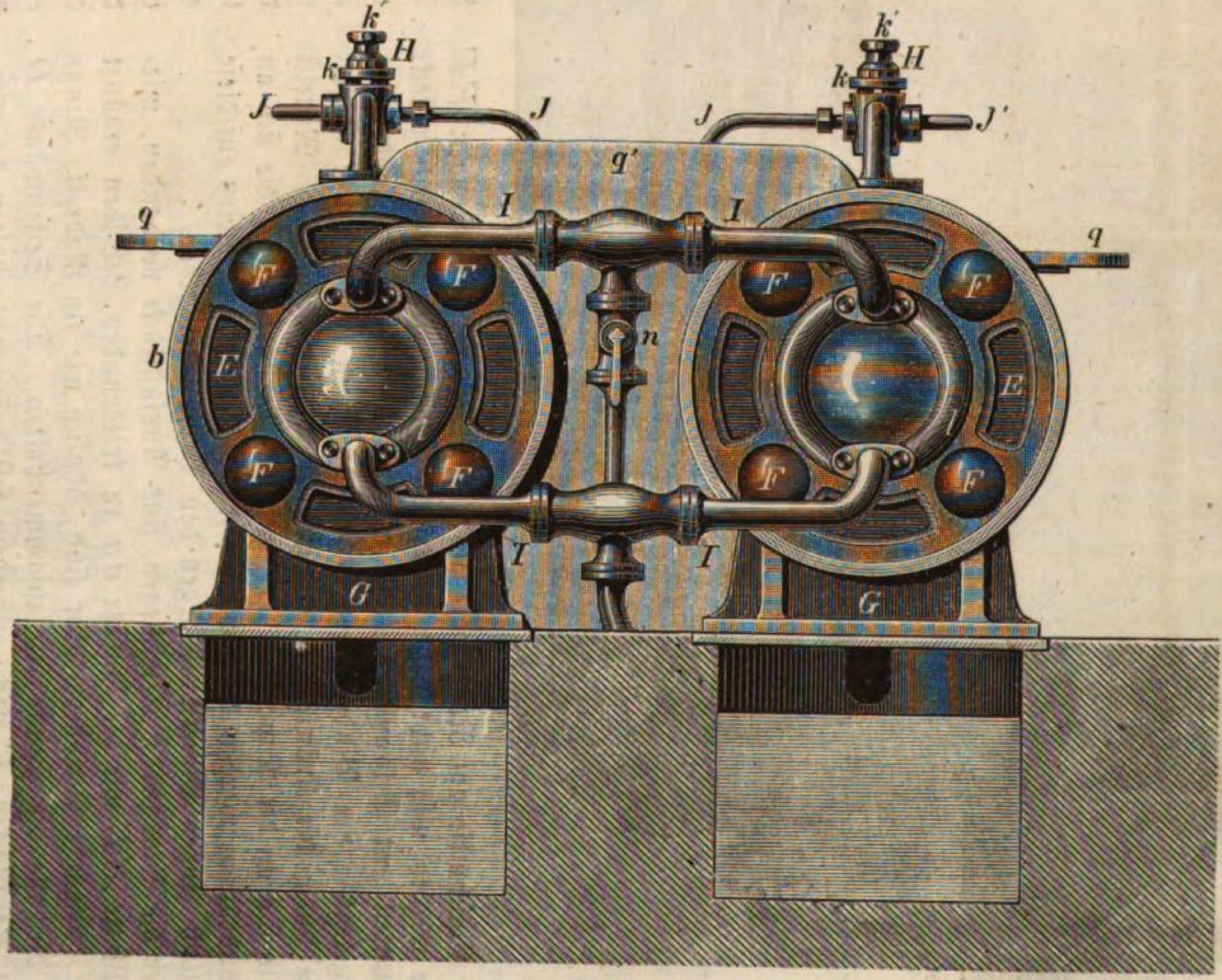
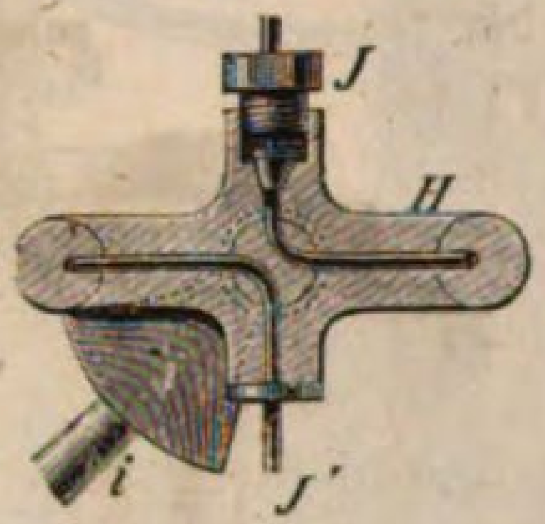


Fig. 670.



sers von *A* durch *j* ermöglicht. Da natürlich der Druck der Pumpe auch auf die conische Lilie des Hahns wirkt und diese leicht herausgehoben werden könnte, ist über demselben eine Platte angebracht, in der eine Schraube *k* sitzt, die auf die Lilie drückt. Die Reibung der Lilie an dieser Schraube würde das Drehen der ersteren mittelst des Hebels allzusehr erschweren, wenn nicht durch den Griff *k'* die Möglichkeit geboten wäre, die Schraube *k*

Fig. 671.



zu lockern. Der Arbeiter löst also, wenn er eine andere Stellung des Hahns hervorbringen will, zuerst die Schraube *k*, dann dreht er *i* um 90° und zieht zuletzt *k'* wieder fest an. Da wir noch in anderen Abschnitten dieses Werkes auf die Construction der hydraulischen Pressen zurückzukommen haben, so mag hier die Einrichtung der Injectionspumpen übergangen und nur noch der den Oelpressen eigenthümliche Oelsammler und die Erwärmungsvorrichtung beschrieben werden. Unter den Seitenwänden *D* sind gußeiserne Becken *K* mit trichterförmiger Mündung angehängt, diese leiten das ablaufende Oel in den Trichter *p* und von da in eine Cisterne. Die Erwärmung des Körpers der Presse geschieht durch die Dampfröhren *II*. Man kann durch passende Stellung des Hahns *n* zu einer jeden der Pressen Dampf zulassen oder ihn absperren. Die Röhren *II*, die ersteren oben, die anderen unten, sind auf ganz gleiche Weise mit den Kopfplatten *EE* der Pressen in Verbindung gesetzt. Letztere haben Ansätze *l*, deren Durchbohrung bis in die Mitte des gußeisernen Körpers *E* reicht. Dort befinden sich halbkreisförmige Canäle *l' l'*, deren Mündung auf der inneren Seite der Kopfplatte *EE*, rechts und

links von dem Preßtroge, in dem die Preßbeutel u. s. w. hängen, steht. Die Seitenwände DD sind nämlich hohle gußeiserne Stücke, deren innere Seite eben und glatt ist, während die äußere ungefähr einen Viertheil eines Cylinders darstellt. Der Zwischenraum zwischen der flachen inneren und der gewölbten äußeren Wand ist hohl und die Durchbohrungen ee in den Kopfplatten EE correspondiren mit diesem Hohlraum, so daß der Dampf, aus II durch ee einströmend, längs der Wände D wärmend wirken kann. Das Condensationswasser und der überschüssige Dampf entweichen durch ähnliche, nur tiefer unten liegende Canäle ee in die Röhren II.

Es kommt häufiger vor, daß die Dichtung zwischen den Seitenstücken D des Preßtroges und den Kopfstücken EE erneuert werden muß; dies muß natürlicherweise geschehen können, ohne daß man andere Theile der Presse außer Ordnung bringt. Man entfernt zuerst das Sammelbecken K, dann öffnet man die Schraube cc, mittelst deren die Stücke D an den Kopfplatten E durch Stangen festgehalten sind, man nimmt alsdann die Ausfüllungsstücke m hinweg, durch die die Lager der Bindestangen F auf den Rippen d geschlossen sind, und kann nun das Seitenstück D oben nach innen drehen und senkrecht herausnehmen. Zwischen E und D werden Pappscheiben eingelegt, daß weder die Dämpfe dort entweichen, noch Oel in das Innere der Stücke D eindringen kann.

Die Bedienung der Pressen ist in folgender Art bestellt: Ein Arbeiter hat je zwei mit dem Boden des Preßcylinders einander zugekehrte Pressen zu bedienen. Es steht also rechts und links auf den Langseiten der Pressen ein Arbeiter. Dieser erhält den schon in Säcke gefüllten Samen von dem Wärmeapparat, die beiden Doppelpressen haben eine Holzkleidung gg; qq sind horizontale Holztafeln, die in der Ebene des oberen Randes der Seitenwände D angebracht sind und tischartig vor den Cylindern A und den Preßtrögen liegen. Diese sind mit dem Rande $q'q'$ versehen. Auf diese Tafeln legt der Arbeiter die Preßbeutel und drückt dieselben mit dem Vorderarme etwas flach. Er hängt sie alsdann, einen von dem anderen durch 8 Millimeter (ungefähr 3 Linien) dicke Eisenbleche z (deren Form aus Fig. 668 ersichtlich ist) getrennt, in den Preßtrog zwischen die Seitenwände D. Die Injectionspumpen arbeiten ununterbrochen, es kommt daher nur auf die Stellung des Hahns H an, um denjenigen der Kolben B, der in Wirksamkeit treten soll, in Bewegung zu setzen.

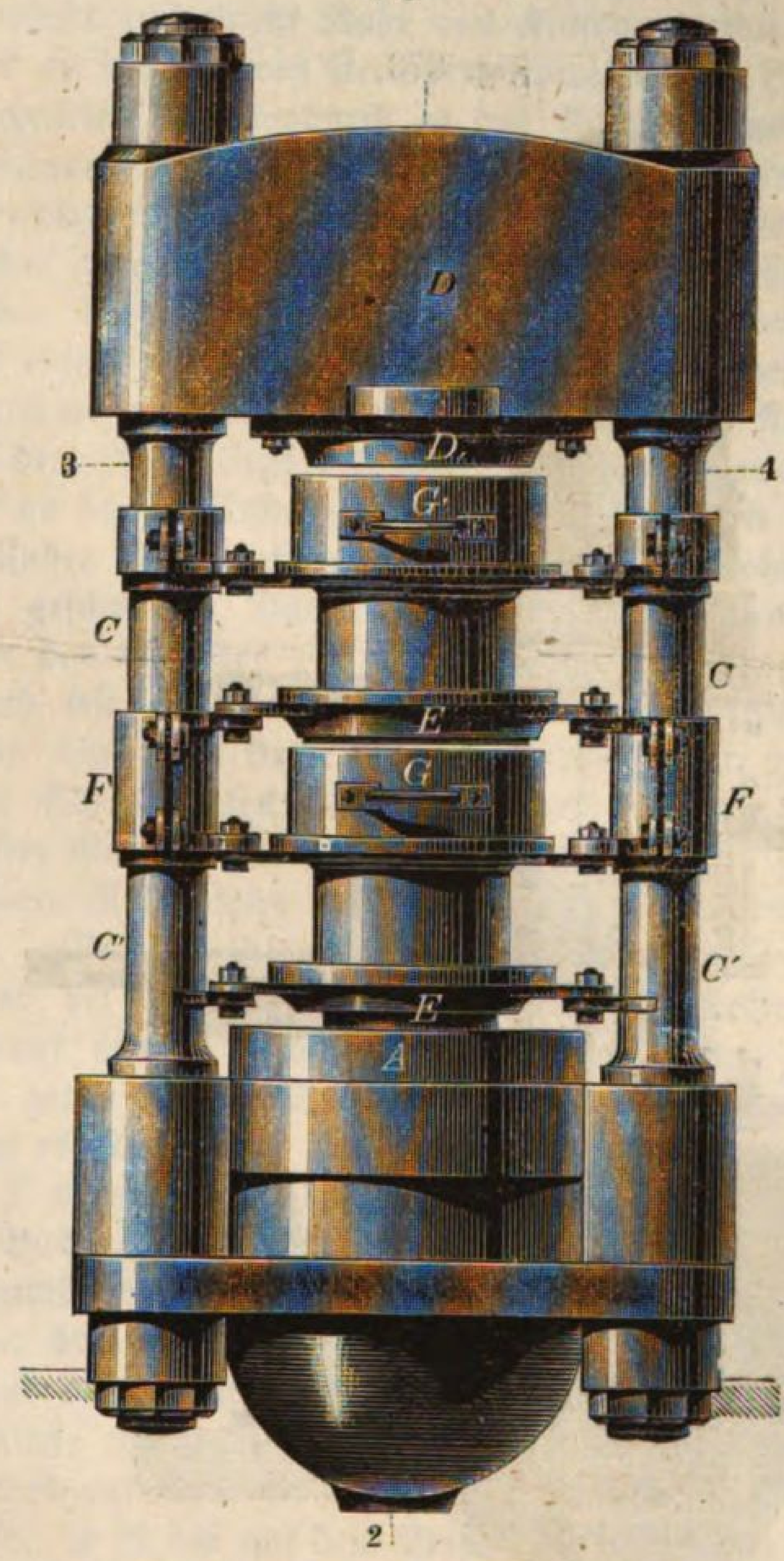
Während der eine Kolben B vorwärts geht, zieht sich der andere, wie schon bemerkt, zurück, und es kann, während z. B. rechts die Pressung stattfindet, links die Presse entleert werden. (Bolley.)

Eine verbesserte stehende hydraulische Presse von Bodmer ist in folgenden Figuren dargestellt.

Fig. 672 stellt eine Vorderansicht, Fig. 673 einen Querschnitt nach Linie 1 bis 2 der Fig. 672, und Fig. 674 eine Seitenansicht dar. Fig. 675 ist ein Grundriß des Vorlegetisches, Fig. 676 ein horizontaler Schnitt nach 3 bis 4 der Fig. 673, Fig. 677 ein verticaler Schnitt und Fig. 678 der Grundriß eines Samenkastens in doppeltem Maßstabe.

A ist der Preßcylinder, B der Kolben, C die beiden Säulen und D der Preßkopf. Der untere Trog

Fig. 672.

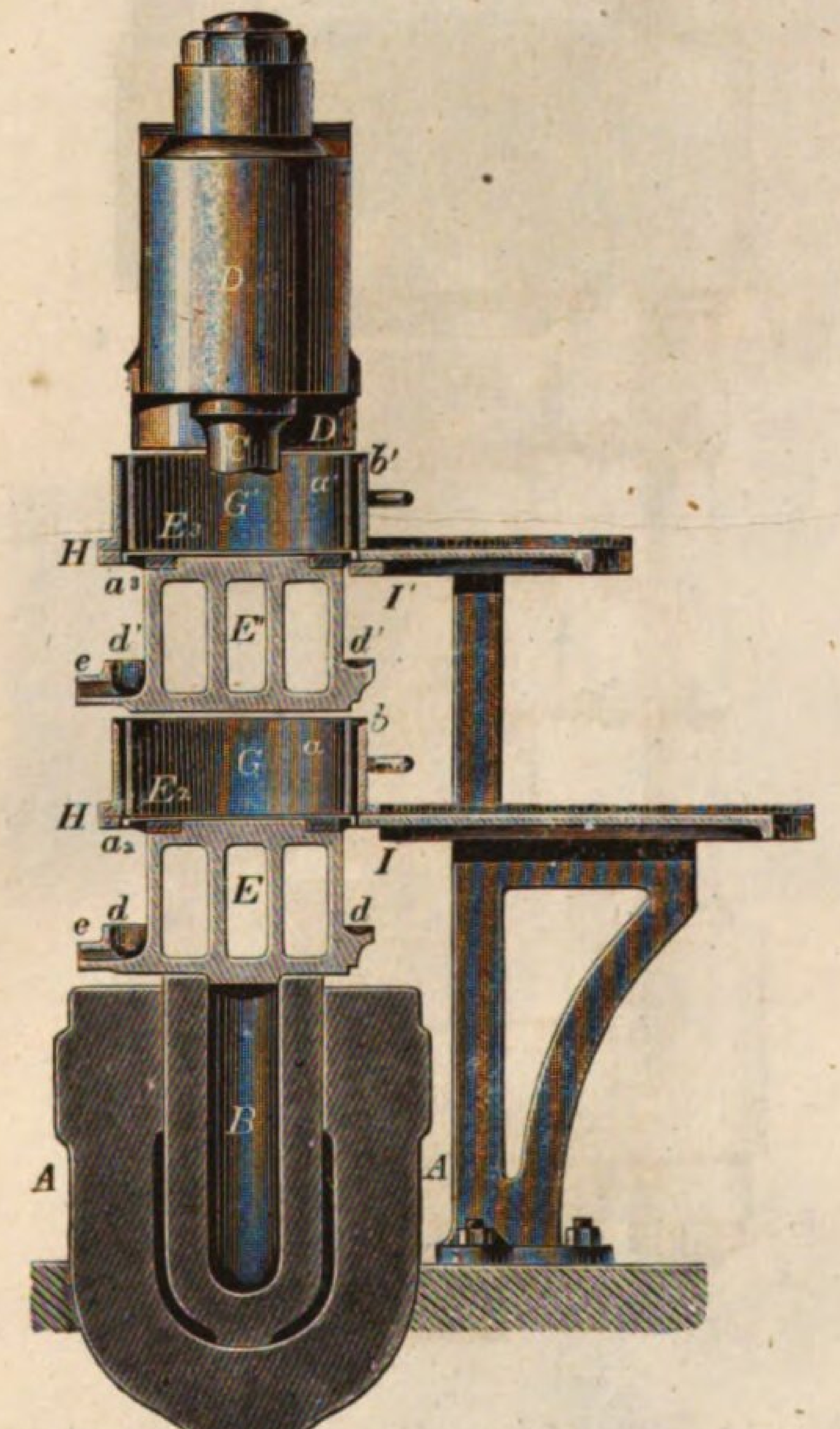


E ist auf dem Preßkolben B befestigt und wird durch zwei an seine Flantschen geschraubte Gabeln längs den Säulen geführt. Der obere Trog E' ist ebenfalls mit solchen Lappen versehen, welche an den vorspringenden Flantschen der Gleitstücke F befestigt sind. Beim Niedergehen werden die letzteren durch die an den Säulen angebrachten Ringe C' aufgehalten. Die Samenkasten G und G' liegen auf den Platten H und H', welche ebenfalls mit den Gleitstücken F und F' verbunden sind. Beim Gange der Presse bleiben indessen der Tisch H' und die Stücke F' unbeweglich und die letzteren sind an den Säulen festgeschraubt.

Bei offener Presse stehen die oberen Ränder der Tröge E und E' nur sehr wenig unter der Oberfläche der Platten H und H' (Fig. 673) und sind mit einem schmiedeeisernen Ring E^2 und E^3 versehen, welcher ein wenig vorsteht und eine oder mehrere Reihen feiner Löcher a^2 und a^3 besitzt. Die cylindrischen Samenkasten G und G' sind glatt an der inneren Seite und haben am oberen Rande einige Reihen kleiner Löcher a und a', welche in die kreisförmige Rinne b und b' ausmünden, von welcher aus etwa acht senkrechte Oeffnungen cc' (Fig. 677 und 678) durch die Wand des

Kastens laufen. Beim Gebrauche der Presse bedient man sich zweier Sätze von Samenkasten, so daß während der eine Satz in der Presse sich befindet, der andere Satz gefüllt und bereit gehalten wird, um sogleich nach Herausnahme des ersten Satzes in die Presse gebracht zu werden.

Fig. 673.



Die Wirkungsweise der Presse ist folgende: Die leeren Kasten GG' werden auf die Stellen xx' der vor der Presse angebrachten Tische II' gesetzt (Fig. 675), deren Oberfläche mit derjenigen der Tafeln HH' genau auf gleicher Höhe steht (Fig. 673 und 674); unten in den Kasten wird eine aus Kuhhaaren geflochtene Matte gelegt, dann derselbe mit Samen gefüllt bis zu dem durchlöcherten Rand hinauf und noch eine gleiche Matte darüber gelegt. Die gefüllten Kästen werden sodann in die Presse geschoben in eine Lage, wie sie Fig. 673 zeigt; die Pumpe wird in Bewegung gesetzt und treibt den Kolben B in die Höhe, der obere Theil des Troges E dringt in den Kasten G hinein und der Samen wird zwischen diesem und der unteren Fläche des oberen Troges E' zusammengepreßt. Sobald die Pressung so weit vorgerückt ist, daß der durch die Füllung dargebotene Widerstand dem Gesammtgewichte der oberhalb befindlichen beweglichen Theile gleichkommt, so werden diese sich ebenfalls in Bewegung setzen; der Trog E' dringt in den Kasten G' hinein und preßt die hier befindliche Füllung gegen die feste Platte D'. Wenn der Druck eine gewisse Höhe erreicht hat, so fängt das Oel an auszufließen, einerseits unten durch die Löcher $a^2 a^3$, andererseits durch die Oeffnungen aa' in die Rinnen bb' und von hier durch die Löcher cc' nach unten; es sammelt sich dasselbe in den Rändern $d'd'$ der Tröge und fließt von hier durch die Ausgüsse ee' in vorge-

Fig. 674.

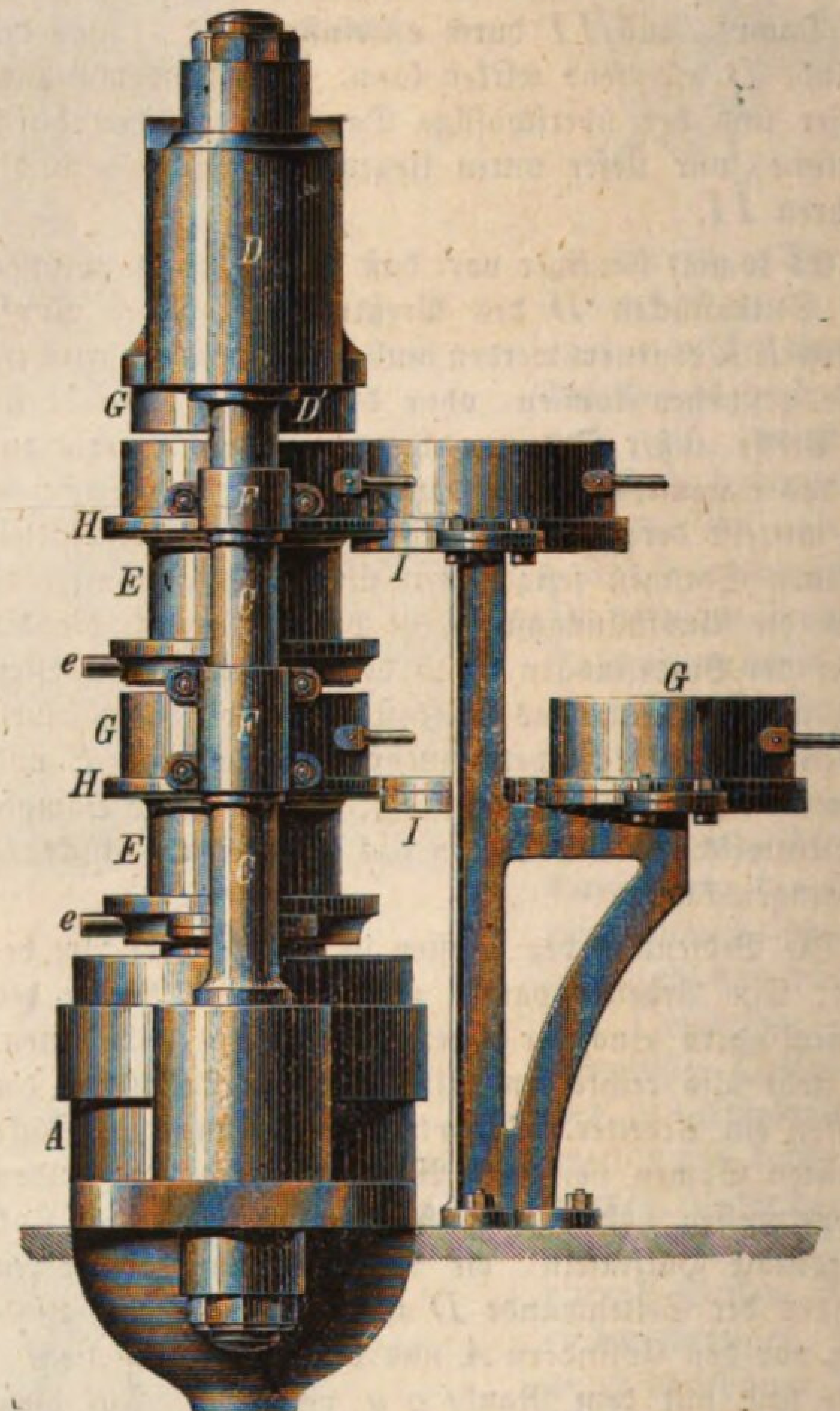
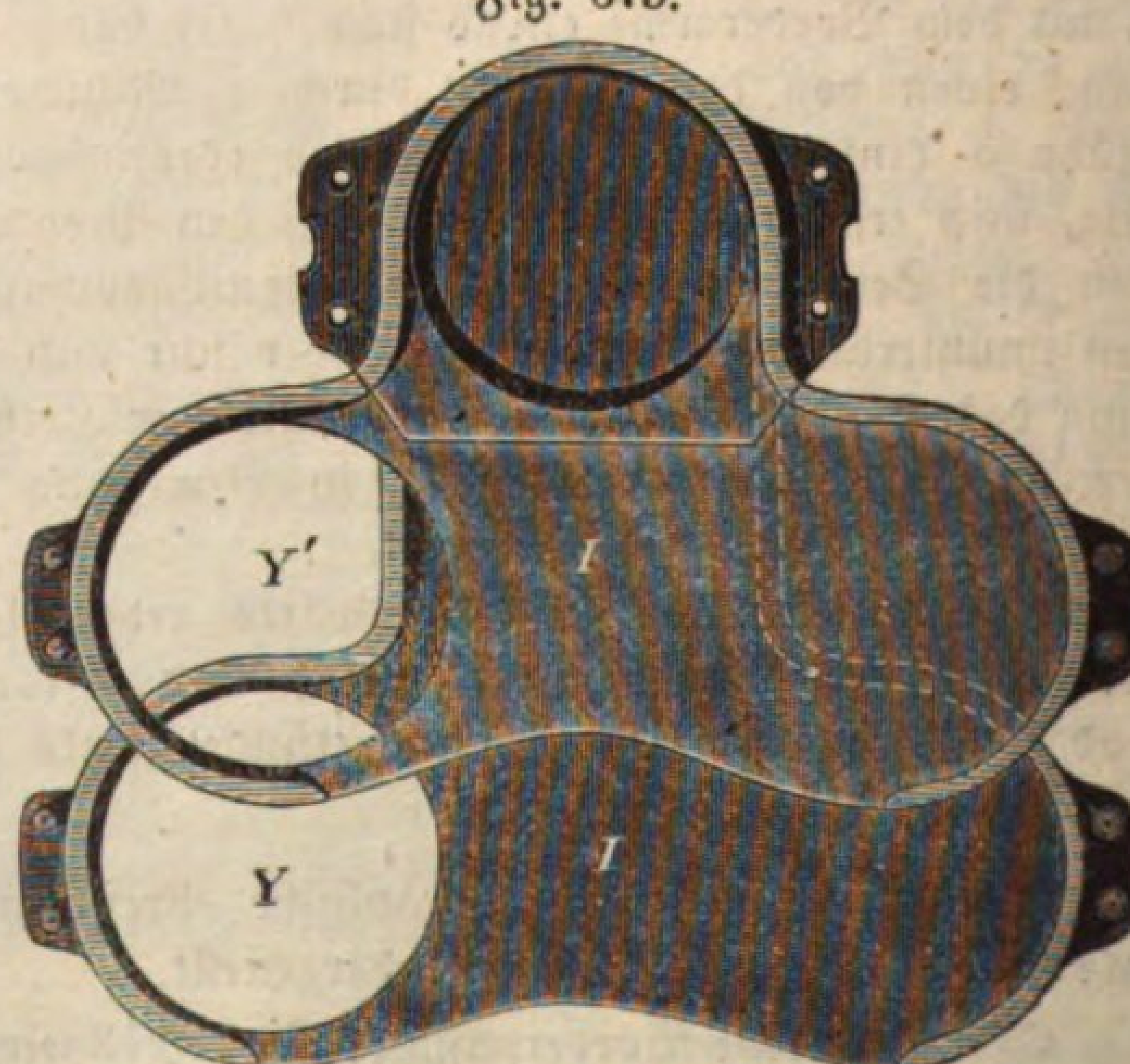


Fig. 675.



stellte Gefäße. Nach beendigter Pressung, d. h. wenn kein Oel mehr ausfließt, wird die Presse geöffnet und es kehren alle Theile in die in der Zeichnung ange-

nommenen Stellungen zurück. Die Kasten werden herausgezogen und über die an den Tischen II' vorhandenen Oeffnungen yy' geschoben, während man einen



Fig. 676.



Fig. 677.

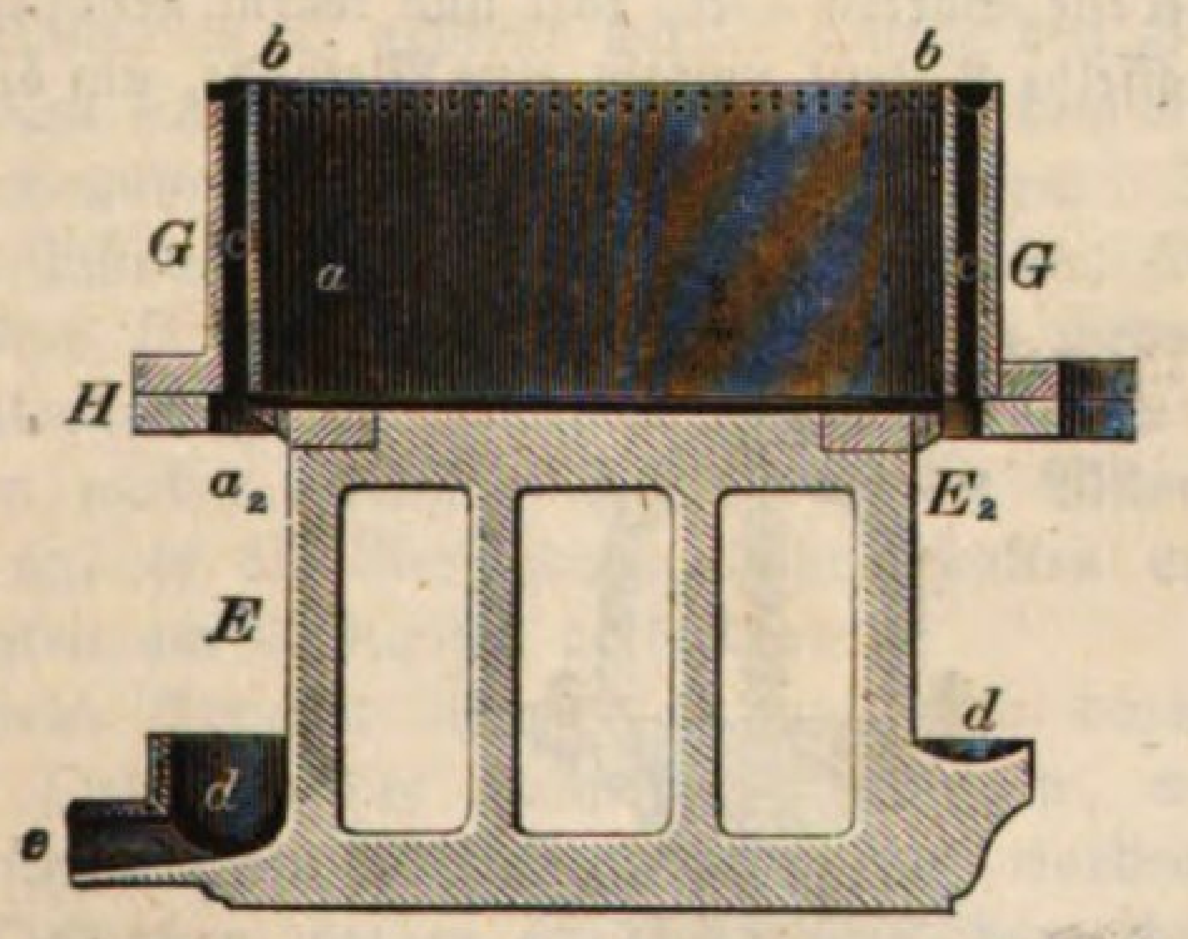


Fig. 678.

zweiten Satz frisch gefüllter Kästen sogleich wieder in die Presse bringt und diese in Thätigkeit setzt. Die an dem oberen Theile des Kastens festanhängenden Oelkuchen und Matten werden nun durch die Oeffnungen yy' herausgeschlagen.

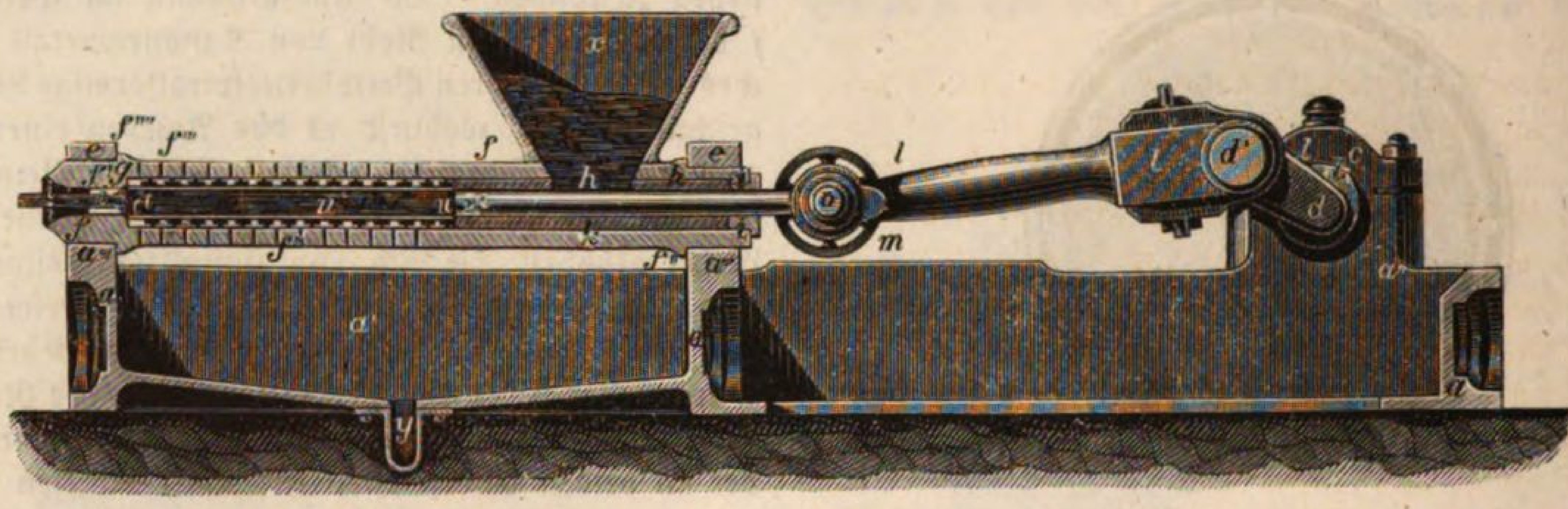
Eine andere Maschine zum Auspressen des Oels wurde von **Bessemer** und **Heywood** in London construirt. Die gemahlenen Samen werden in und durch ein poröses Gefäß gepreßt, welches zwar das Oel durchfließen läßt, aber den Durchgang anderer Stoffe verhindert. Die Maschine ist im Längendurchschnitt in Fig. 679 dargestellt. Das eiserne Gestell aa, welches in einem Stück gegossen sein sollte, bildet bei a' eine Cisterne für die Aufnahme des Oels, welches aus den Samen oder anderen Substanzen ausgepreßt wird. Am anderen Ende des Gestells sind hervorspringende Stücke a'' angegossen, in denen die Büchsen b ruhen; letztere werden durch die Kappe c festgehalten, in den Büchsen dreht sich die Kurbelstange d. Am entgegengesetzten Ende und in der Mitte sind ebenfalls zwei hervorspringende Eisen angegossen, an denen die Kappen e befestigt sind, um den Preßcylinder in seiner Lage zu erhalten. Der letztere muß hinreichend stark sein, um dem in seinem Innern ausgeübten Druck widerstehen zu können. Die Ausfütterung im Preßcylinder f besteht aus einem Rohr von Kanonenmetall, in welches an der äußeren Peripherie spiralförmige Linien eingeschnitten sind, wodurch es das Ansehen einer vierfach gewundenen Schraube erhält. In sehr kleinen Zwischenräumen sind durch diese Röhre n kleine conische Löcher gebohrt, die sich von innen nach außen erweitern. Bei tt ist das Innere dieser Röhre erweitert und mit einem aus Stahl gefertigten Halse versehen, dessen Durchmesser bedeutend geringer wie der des Rohres ist. In dem Rohr liegt ein Schlauch aus wollenem Zeug, der an beiden Enden offen ist, und in diesen wird ein Cylinder von Drahtgewebe oder fein durchbohrtem Metall geschoben. Das innere Ende des Halses t greift über den Cylinder von Drahtgeflecht und hält ihn dadurch fest. Der Schlauch und der Cylinder werden dann über das Ende n'' der Röhre gelegt und bei u eine Schraube fest darüber gezogen, um sie auch an diesem Punkte unbeweglich zu machen. Die so vorgerichtete Röhre wird dann in den Preßcylinder geschoben. Vor die Röhre legt man den Ansatz h, so daß dieser bei u mit der Ausfütterung zusammentrifft. Darauf schraubt man die Stopfbüchse i ein, wodurch der ganze innere Theil des Preßcylinders in seiner Lage erhalten wird. Das Ende des Preßcylinders ist bei f' verengt und bildet dadurch ein Widerlager für die Büchse j, deren Durchmesser den auf die Substanzen auszuübenden Druck regulirt. In dem Rohre nh arbeitet das massive Piston k, welches durch die Kurbel d und die Leitstange l in Bewegung gesetzt wird. Die parallele Bewegung wird durch das Rad m bewirkt, welches auf einer an dem Gerüst a befestigten Schiene läuft. x ist der auf dem Preßcylinder befestigte Rumpf, dessen Mündung einer Oeffnung in dem Rohre f und h entspricht, so daß die in den Rumpf gebrachten Substanzen in das Innere des Apparats gelangen können. Der Preßcylinder ist mit zahlreichen Löchern f''' durchbohrt, welche an mehreren Punkten mit den spiralförmigen Einschnitten in der Röhre n communiciren. An den Enden des Preßcylinders sind Vorsprünge f'''' angebracht, welche gegen die Theile a''' des Gestells und die Kappen e liegen und den ganzen Preßcylinder unverrückbar in derselben Lage erhalten.

Wenn man die Presse durch Dampf treibt, so wird die Kolbenstange des Dampfpistons mit d' an der Kurbelstange befestigt, die Kolbenstange wird dann in einen solchen Winkel gegen die Kurbel d gestellt, daß, wenn diese das Piston k ganz bis in den Cylinder treibt, das Dampfpiston die Hälfte seines Wegs zurückgelegt hat, wodurch zu der Zeit, wo die Presse den größten Widerstand leistet, auch die größte Kraft entwickelt werden wird und wodurch das Dampfpiston dann nur die Reibung der Maschinerie zu überwinden hat, wenn es bei seinen todten Punkten ankommt, da dann das Piston k an der Mitte seines Rückwegs angekommen sein wird. Wenn eine andere Kraft zur Bewegung

verwandt wird, so muß man bei d' ein Schwungrad und solche Zahnräder anbringen, welche erforderlich sind, um die treibenden Theile der Maschine mit der Presse in Verbindung zu setzen.

Wenn man diesen Apparat zum Auspressen von Oelsamen anwendet, so werden die letzteren, nachdem sie gemahlen und nöthigenfalls erwärmt sind, in den Rumpf x gebracht und die Maschine auf die oben be-

Fig. 679.



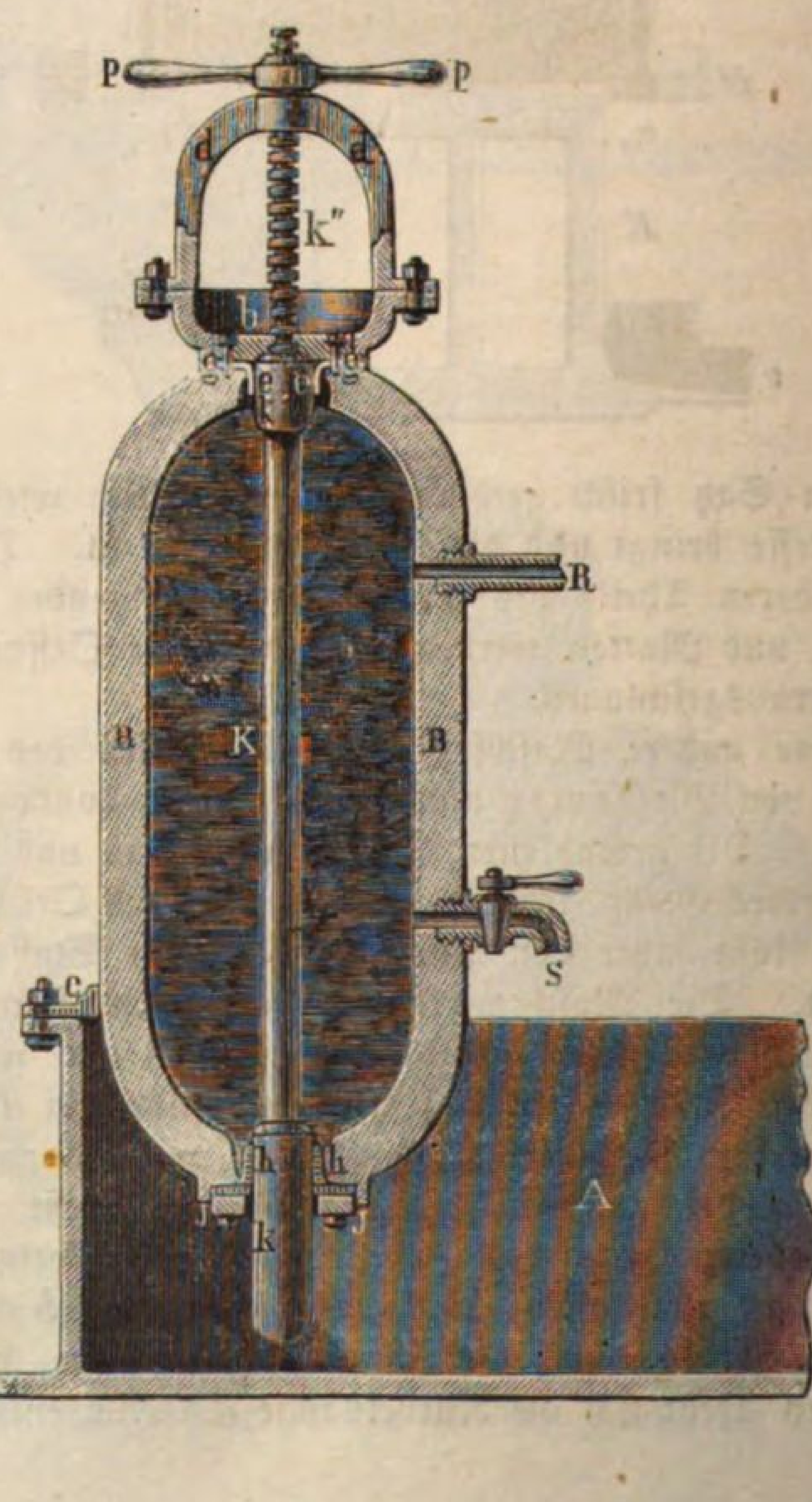
schriebene Weise in Bewegung gesetzt, wodurch das Piston k eine rückwärts gehende Bewegung in der Röhre n des Preßcylinders macht. Jedesmal, wo das Piston zurückweicht, macht es die Oeffnung unter dem Rumpf frei und läßt einen Theil des Samens in das Rohr fallen, während bei der vorwärts gehenden Bewegung des Pistons das Samenmehl in der Richtung des offenen Endes des Cylinders vorwärtsgeschoben wird. Durch die Reibung an den Wänden und namentlich durch die bedeutende Verengung bei j wird dem Vorschreiten der Samentheile ein großes Hinderniß entgegengesetzt und das Piston übt daher einen der Oeffnung j entsprechenden Druck aus. Das Oel geht durch das Drahtgewebe, den Schlauch und die kleinen Löcher des Rohrs n und fließt durch diese in die spiralförmige Rinne und aus dieser durch die Oeffnungen f'' in die Cisterne a', aus der es durch das Rohr y abgeleitet wird.

Man kann zwei oder mehrere solcher Preßcylinder neben einander legen und die Pistons derselben entweder durch eine oder mehrere Leitstangen an einer Kurbel bewegen, die dann so placirt sind, daß sie so viel wie möglich den während der Umdrehung der Kurbel verursachten Widerstand ausgleichen. Das Piston k kann man entweder cylindrisch oder eckig machen.

In solchen Fällen, wo es nöthig ist, den gemahlenen Samen während des Pressens zu erwärmen, giebt man dem Preßcylinder einen größeren Durchmesser und größere Länge und theilt die Cisterne a' in zwei durch eine Scheidewand getrennte Räume, so daß der Preßcylinder über beiden liegt. In die Mitte des Cylinders kommt ein starkes schmiedeeisernes Rohr, welches bis zur Hälfte der Entfernung zwischen dem Rumpf und der Oeffnung j reicht und dort mit einer scharfen Spitze versehen ist. Man erhöht die Temperatur bis zu dem erforderlichen Grade, indem man Hochdruckdampf in dieses Rohr leitet. Das Rohr nimmt den mittleren Raum des Preßcylinders ein und das Samenmehl wird in die ringförmige, zwischen dem Rohr und der inneren Wand des Cylinders verbleibende Oeffnung getrieben. Das Rohr ist außerhalb des Cylinders durch starke Verschraubungen gesichert und wird trotz des dagegen wirkenden starken Drucks nicht aus seiner Lage geschoben. Bei dieser Modification des Apparats wird das Samenmehl schon einen großen Theil seines Oels in dem vorderen Theil des Cylinders abgeben und dieses fällt in den ersten Theil der Cisterne. Beim weiteren Vorgehen des Pistons kommt das Mehl mit der Spitze der Dampfröhre in Berührung, wo es sich vertheilt und in den ringförmigen Raum zwischen dem Rohr und der Ausfütterung gelangt. Da es hier in einer dünnen Schicht um das Dampfrohr vertheilt ist, so erwärmt es sich rasch und giebt einen zweiten Theil Oel ab, der in der zweiten Cisterne aufgefangen wird. Man gewinnt daher mit diesem Apparate zu gleicher Zeit zwei verschiedene Sorten Oel, kalt und warm geschlagenes.

Dasselbe Patent umfaßt eine Methode, um ölhaltige

Fig. 680



Substanzen zur Gewinnung des Oels mit Wasser zu pressen, um dadurch die Ausscheidung des Oels zu befördern.

Der dazu zu verwendende Apparat ist in Fig. 680 im verticalen Durchschnitt dargestellt. Er besteht aus einer gußeisernen Cisterne A, welche oben offen ist und auf der an der einen Seite das mit runden Enden versehene cylindrische Gefäß B ruht. Dieses Gefäß muß sehr stark sein und sollte einen Druck von 5000 Pfd. auf den Quadratzoll ertragen können. Es wird durch eine starke Verschraubung bei C festgehalten. An dem oberen Theil des Gefäßes B ist eine Schale b gebildet, deren Rand das bogenförmige Eisen d trägt. In der Mitte dieser Schale ist eine Oeffnung, wodurch sie mit dem Innern von B in Verbindung gesetzt wird. Die Büchse g hält eine Lederscheibe e. Ein ähnlicher Verschluß ist am entgegengesetzten Ende angebracht, wo das Leder h durch den Ring j befestigt wird. Von dem Bogen d geht ein starker eiserner Stab K der Länge nach durch B und dieser ist mit zwei pistonförmigen Verstärkungen kk' versehen, welche, sich gegen die Lederscheiben eh reibend, einen vollkommen wasserdichten Verschluß bilden. Am oberen Theil von K ist ein Schraubengang k'' angebracht, welcher durch die Büchse n geht, worin ein entsprechendes Gewinde eingeschnitten ist. Am äußersten Ende der Schraube sind zwei Handgriffe p befestigt, womit man den Stab beliebig in die Höhe ziehen oder herabschrauben kann. R ist ein Rohr, durch welches Wasser mittelst einer Druckpumpe in B gepreßt wird. Durch den Hahn S kann man einen Theil der Flüssigkeit aus dem Apparat ablassen und dadurch den Druck verringern. Da die beiden Pistons kk' gleiche Oberfläche haben, so wird der Stab K durch den Druck im Gefäße weder auf- noch abwärts gedrängt werden, sondern auf die Lederscheiben wirken, welche sich dicht an die Pistons anlegen und so die Verbindung dicht erhalten und die Flüssigkeit am Auslaufen verhindern.

Dieser Apparat eignet sich namentlich dazu, den letzten Oelgehalt der Samen zu gewinnen, nachdem diese schon einer Pressung unterworfen worden sind. Die Oelkuchen werden zu dem Zweck fein gemahlen und mit Wasser oder einer sehr schwachen Lauge zu einem halbflüssigen Brei angerührt, der dann auf folgende Weise behandelt wird. Die Griffe pp werden so lange gedreht, bis das Piston k' aus der oberen Oeffnung herausgezogen ist, während das Piston k die untere verschließt. Der in die Schale b gegossene Brei fließt in den inneren Raum von B und füllt ihn allmälig ganz voll. Darauf wird der Stab wieder herabgeschroben, so daß die obere Oeffnung verschlossen ist, und die Pumpe in Bewegung gesetzt, wodurch Wasser durch die Röhre R in den Apparat getrieben wird. Nach kurzer Zeit wird der Druck auf das Mehl stark genug geworden sein und alles Oel hat sich dann mit dem Wasser zu einer emulsionartigen Masse verbunden. Man öffnet nun den Hahn S und läßt einen Theil des Breies in die Cisterne A abfließen, um den Druck in B aufzuheben. Sobald dies geschehen, dreht man die Griffe pp von Neuem und zieht den Stab K so hoch, daß die untere Oeffnung von B frei wird, wodurch der ganze Inhalt in die Cisterne abfließt. Nach kurzer Ruhe werden sich alle festen Theile des Breies zu Boden setzen, das Oel bleibt ziemlich lange mit dem Wasser als Emulsion verbunden. Zur Trennung des Oels vom Wasser erwärmt man gelinde, das Oel steigt dabei an die Oberfläche und scheidet sich von dem Uebrigen rein ab. Soll das Oel zur Seifenfabrikation verwandt werden, so ist die Trennung vom Wasser nicht erforderlich, man kann dann gleich die Emulsion verarbeiten, welche sich, wegen der großen Vertheilung des Oels, leichter verseift als reines Fett. Die am Boden der Cisterne abgelagerten festen Theile werden so weit wie möglich von der Flüssigkeit befreit und dann in einer Presse der Rest des Oels und des Wassers entfernt. Dieses letztere erhitzt man zum Sieden, wobei nicht allein das Oel sich an die Oberfläche begiebt, sondern auch das in der Flüssigkeit gelöste Albumin coagulirt wird.

H. W. Wood in London erfand vor einigen Jahren eine Oelgewinnungsmethode, nach der die Samen vor dem Pressen mit verdünnter Säure behandelt werden, wodurch, nach dem Patentträger, die Abscheidung des Oels bedeutend erleichtert wird. Er verfährt dabei folgendermaßen: Der Samen wird während des Mahlens fortwährend mit Säure besprengt, im Verhältniß von 2 Unzen Salzsäure (spec. Gew. 1,160) und 6¼ Pfd. Wasser auf je 100 Pfd. Samen. Die Mischung des Samenmehls mit Säure und Wasser läßt man längere oder kürzere Zeit stehen, je nach der Qualität des Samens, gewöhnlich aber nicht länger als 12 Stunden. Bei dem Auspressen, welches in wollenen Säcken, die mit eisernen Platten abwechselnd in einer hydraulischen Presse geschichtet sind, geschieht, soll eine größere Ausbeute aus einer gegebenen Menge Samen erhalten werden als gewöhnlich.

Bei den beiden letzten Methoden gehen die Oelkuchen ganz verloren, oder können wenigstens nach dem Pressen mit Wasser und in allernächster Nähe nur als Futter verwerthet werden. Da aber die Rentabilität der Oelfabrikation wesentlich von dem aus dem Oelkuchen gelösten Erwerbe abhängt, so ist es wohl zweifelhaft, ob diese Methoden jemals zur Oelgewinnung aus solchen Substanzen, deren Rückstände ein werthvolles Futter geben, zu verwenden sein werden.

Durch mechanische Mittel allein läßt sich nie der ganze Oelgehalt den Samen entziehen, die organischen Stoffe halten stets mehr oder weniger davon zurück, und zwar um so mehr, je weniger stark der Druck war, dem man sie bei einer verhältnißmäßig niedrigen Temperatur aussetzte, und namentlich je mehr fremde Substanzen sie enthalten, so daß es durchaus nicht rentirt, einen Samen, der nicht wenigstens 6 Proc. Fett enthält, zu verarbeiten. Alle Oelkuchen enthalten selbst nach wiederholtem Auspressen wenigstens 6 Proc., sehr häufig aber 10 bis 15 Proc. Oel. Um dieses vollständig zu gewinnen, ist es jedenfalls vortheilhaft, sich eines Lösungsmittels zu bedienen. Als solches ist von Seyffert und Deiß der Schwefelkohlenstoff in Vorschlag gebracht, welchen man nach einem eigenthümlichen, mit sehr geringen Herstellungskosten verbundenen Verfahren darstellt. Zur Ausziehung des Oels werden die

gemahlenen Samen oder die schon einmal gepreßten Kuchen in einen großen luftdicht verschließbaren und oben und unten mit einem Mannloch versehenen Cylinder gebracht. Fünf solcher Cylinder stehen dicht neben einander im Kreise. Den ersteren füllt man mit Schwefelkohlenstoff, läßt diesen, nachdem er 15 Minuten mit dem Samen in Berührung gewesen ist, durch ein am oberen Theil angebrachtes und unten im zweiten Cylinder mündendes Rohr abfließen, indem man so lange frischen Schwefelkohlenstoff aus einem hoch gelegenen Reservoir in den unteren Theil des ersten Cylinders treten läßt, bis auch der zweite gefüllt ist. Auf diese Weise wird ein Verdrängen des mit Oel beladenen Schwefelkohlenstoffs bewirkt, da dieser specifisch leichter wie der reine ist und daher auf dessen Oberfläche schwimmt. Nach 15 Minuten wiederholt man dann dieselbe Operation, so daß der Schwefelkohlenstoff, welcher zuerst im ersten Cylinder enthalten war, nun in den dritten gelangt. Der Inhalt des ersten Cylinders wird nun vollständig erschöpft sein; man läßt deshalb den Schwefelkohlenstoff aus diesem abfließen und ersetzt ihn durch Wasser. Nach einiger Zeit läßt man auch das Wasser ausfließen, welches den Schwefelkohlenstoff fast vollständig verdrängt hat. Das im Cylinder zurückbleibende Mehl ist vollständig entölt, es enthält nur noch Spuren von Schwefelkohlenstoff, die man gewinnt, indem man Wasserdampf einströmen läßt, wodurch der Schwefelkohlenstoff verflüchtigt und aus dem Destillat durch zweckmäßige Condensation abgeschieden wird. Das Mehl braucht dann nur noch getrocknet zu werden, um entweder als Viehfutter oder als Düngstoff verwendet zu werden.

Der mit Oel gesättigte Schwefelkohlenstoff wird aus dem dritten Cylinder abgelassen und in einen Destillationsapparat gebracht, worin der schon bei 45° kochende Schwefelkohlenstoff leicht vom Oel getrennt werden kann, welches dann rein in der Blase zurückbleibt. Während der Zeit ist der vierte Cylinder mit gemahlenem Samen gefüllt, man läßt nun Schwefelkohlenstoff in den zweiten Cylinder fließen, dessen Inhalt dadurch in den dritten übergetrieben wird; aus diesem fließt das Lösungsmittel in den vierten und wird dort in Berührung mit dem frischen Samen gesättigt. So arbeiten immer drei Cylinder gemeinschaftlich; während der Zeit wird einer entleert und einer gefüllt.

Die Bereitung des Schwefelkohlenstoffs, sowie den bei der Oelgewinnung zu benutzenden Condensationsapparat werden wir in dem Artikel Schwefel beschreiben.

Diese Methode der Oelgewinnung wird gegenwärtig in einigen Fabriken im Großen ausgeführt. Die erste Fabrik war in Braunschweig in Thätigkeit, ihr Betrieb mußte aber wieder eingestellt werden, weil kein Absatz für die entölten Saatrückstände zu finden war, trotzdem daß durch verschiedene genaue Versuche dargethan war, daß diese Rückstände — die übrigens noch eine nicht unbeträchtliche Menge Oel enthielten — denselben Futterwerth besaßen wie gute Rapskuchen.

Reinigung der Samenöle. Manche Oele sind in dem rohen Zustande, wie sie gewonnen werden, mehr oder weniger unrein, und manche von ihnen sind so klebrig, daß sie weder zur Beleuchtung, noch zur Maschinenschmiere zu gebrauchen sind. Die Unreinigkeiten bestehen im Wesentlichen aus eiweißartigen und schleimigen Stoffen und färbenden Substanzen. Ein Theil der beigemengten Stoffe scheidet sich bei hinreichend langem Lagern ab; um aber eine vollständige Reinigung zu erzielen, hat man andere Mittel anzuwenden. Die am meisten gebräuchliche Methode ist die, welche schon vor langer Zeit von Thenard empfohlen wurde. Concentrirte Säuren äußern eine sehr energische Wirkung auf die Oele; wenn man aber die Concentration der Säuren dadurch vermindert, daß man auf eine große Masse Oel nur eine geringe Menge Säure anwendet, so werden namentlich die leichter zersetzbaren Verunreinigungen durch die Säuren zerstört, während die Oele nicht angegriffen werden. Schwefelsäure, im Verhältniß von 1 bis 2 Proc. dem Oele zugefügt, wirkt als ein solches Reinigungsmittel, indem sie die eiweißartigen Körper unter Verkohlung unlöslich macht. Diese bleiben anfangs im Oele suspendirt und ertheilen ihm je nach ihrer Menge eine grüne oder braune Farbe, allmälig scheiden sie sich aber ab und lassen das Oel vollkommen klar und farblos.

Thenard's Verfahren wird auf folgende Weise ausgeführt. Das auf 30° erwärmte Oel wird in ein passendes Gefäß gebracht und darin allmälig mit 1 bis 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure unter heftigem Umrühren vermischt. Die Wirkung der Säure beruht namentlich darauf, daß sie mit dem Oele in möglichst innige Berührung komme; man richtet deshalb den Apparat so ein, daß dieses besser als durch bloßes Umrühren erreicht werden kann. Es geschieht am zweckmäßigsten in einem um seine Achse drehbaren Fasse oder in einem Bottich, in dem ein mit Flügeln versehbarer Rührapparat, der durch Dampfkraft bewegt wird, angebracht ist. Sobald nach kräftiger Bewegung das dunkelgefärbte Fluidum aus einer klaren Flüssigkeit, in der dunkle Flocken suspendirt sind, zu bestehen scheint, ist die Einwirkung der Schwefelsäure beendigt; man läßt dann ungefähr zwei Drittel des Oelvolums Wasser von 50° zufließen und rührt von Neuem, bis die ganze Flüssigkeit von fein vertheilten Oeltröpfchen ein milchartiges Ansehen erlangt hat. Nach einigen Tagen ist das Oel an die Oberfläche gestiegen und schwimmt auf dem Wasser, welches die Schwefelsäure und die unlösliche flockige Substanz aufgenommen hat. Zur vollständigen Klärung braucht das Oel nur noch filtrirt zu werden. Dies geschieht, indem man es aus dem Bottich durch einen in entsprechender Höhe angebrachten Hahn in unten spitz zulaufende Cylinder bringt, in deren unterer Oeffnung ein Pfropf von Baumwolle befestigt ist. Das Oel läuft unten klar ab, während der Rückstand auf dem Filter bleibt; man benutzt ihn dazu, um frischen Samen damit zu befeuchten, und gewinnt beim Pressen 80 Proc. seines Gewichts an Oel. Dieses Verfahren der Filtration hat den Nachtheil, daß die Poren der Baumwolle leicht durch die darauf abgelagerten Flocken verstopft und für neue Mengen von Oel undurchdringlich werden. Es dürfte sich deshalb bei einem großen Betriebe eine aufwärts gehende Filtration durch weniger leicht verstopfbare Materialien besser eignen. Zu

diesem Zwecke könnte man in einen hohen Cylinder zu unterst eine Schicht grober, scharfkantiger Steine, z. B. zerkleinerten Granit bringen, darüber eine Schicht feiner Steine, u. s. f. und oben mit ganz feinem Sande endigen. Läßt man dann das Oel aus einem hoch gelegenen Reservoir unten in den Cylinder treten, so wird die größte Menge der trübenden Substanzen zwischen den Kanten der Steine zurückgehalten, während oben vollkommen klares Oel abfließt.

Viele Fabrikanten fügen mit dem Wasser zugleich eine der Menge der angewandten Schwefelsäure entsprechende Quantität Kreide oder Aetzkalk zum Oele, um die Schwefelsäure vollkommen zu neutralisiren. Dieses Verfahren hat nicht allein den Vortheil, daß das Oel dadurch vollständiger von Säure befreit wird, wie es durch bloßes Waschen erreicht werden kann, sondern auch daß das Oel sich leichter von dem Wasser trennen läßt und sich schon nach verhältnißmäßig kurzer Zeit abscheidet.

Thenard's Methode wurde von Cogan etwas modificirt. Der Letztere bezweckte, das Wasser und die schwarzen verkohlten Substanzen auf leichtere Art zu beseitigen, und bediente sich dazu des Dampfes, wodurch die Säure leicht und vollkommen abgeschieden werden und dadurch das Oel in sehr kurzer Zeit vollständig geklärt sein soll. Er verfährt dabei folgendermaßen:

Die auf einmal in Arbeit genommene Menge Oel beträgt 900 bis 1000 Pfd. und diese werden mit 10 Pfd. Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, vermischt. Man wendet dabei aber nicht die Gesammtmenge der Säure auf einmal an, sondern fügt erst den dritten Theil davon hinzu und rührt dieses wenigstens eine Stunde lang mit einem hölzernen Spatel kräftig um, bis die Säure mit dem Oele gemischt ist. Dann wendet man das zweite Drittel und nach derselben Behandlung den Rest der Säure an. Die Bewegung der Flüssigkeit wird dann wenigstens noch zwei Stunden lang ununterbrochen unterhalten; das Ansehen des Oels wird dann dem des Theers ähnlich sein. Man läßt es so 12 Stunden ruhig stehen und bringt es dann in einen kupfernen Kessel, in dem drei Dampfröhren liegen, von denen jede in einer fein durchlöcherten Brause endigt. Durch die Röhren läßt man ungefähr 6 Stunden lang Dampf einströmen, wodurch das Oel bis 100° erwärmt wird. Das heiße Oel wird dann in einen geräumigen kupfernen Kühler gefüllt, der eine conische Form hat und in dem sowohl ganz unten am Boden als auch einige Zoll über dem Boden ein Rohr angebracht ist. Nach 12 Stunden läßt man durch den unteren Hahn die schwarze wäßrige Flüssigkeit ab und zieht dann durch den zweiten Hahn das ganz klare, wasserhelle Oel ab. Das unter dem Hahn verbleibende Oel ist trübe, man läßt es in dem Apparat bis zur nächsten Operation, wo man dann einen großen Theil der Unreinigkeiten mit dem sauren Wasser ablassen kann.

In manchen Oelraffinerien wendet man zum Klären eine Lösung von Gerbstoff in Form eines Galläpfel- oder Gerberlohdecocts an und fällt damit die Schleimstoffe aus. Nachdem die unlöslichen Stoffe sich abgesetzt haben und sobald das klare Oel auf der Oberfläche schwimmt, zieht man das Wasser ab und ersetzt es durch eine Bleizuckerlösung, die den im Ueberschuß zugesetzten Gerbstoff fällt. Nach vollständigem Auswaschen mit Wasser trocknet man das Oel durch einen Zusatz von gebranntem Gips, wasserfreiem kohlensaurem Natron oder anderen Substanzen, die ihrerseits im Oele unlöslich sind, die aber große Affinität zum Wasser haben und dieses dem Oele entziehen.

In neuerer Zeit ist unter vielen anderen Methoden zur Reinigung der Oele auch eine unvollständige Verseifung derselben vorgeschlagen, die außerordentlich günstige Resultate liefern soll. Zu dem erwärmten Oel fügt man eine geringe Menge Lauge, die sich dabei abscheidende Seife umhüllt die fremden Stoffe, welche unlöslich werden, und lagert sich nach kurzer Zeit mit diesen am Boden ab. Das klare Oel wird abgeschöpft und der Bodensatz zur Seifenbereitung verwandt.

Allgemeine Eigenschaften der Oele. Die Consistenz der Oele variirt sehr. Das Flüssigkeitsverhältniß der Oele bedingt in hohem Grade ihren Werth als Leuchtstoffe. Eine große Reihe von Oelen wurde von Schübler in dieser Hinsicht geprüft, er bediente sich dazu eines ähnlichen Apparats wie in Fig. 681 dargestellt ist. Das cylindrische Gefäß hatte 4 Pariser Zoll Höhe, 8 Linien Durchmesser und 885 Cubiklinien Inhalt. Die Ausflußröhre hatte 0,7 Linien Durchmesser, der Apparat wurde mit gleichen Quantitäten der einzelnen Oele gefüllt und nach einer Secundenuhr die Zeit bemerkt, welche sie nöthig hatten, um aus dem Gefäße auszufließen; als Vergleichungspunkt wurde die Flüssigkeit des Wassers gewählt, dessen zum Ausfließen nöthige Zeit ebenfalls genau bestimmt wurde. Um zugleich zu finden, welchen Einfluß die Temperatur auf die Flüssigkeit der Oele besitzt, so wurde diese bei zwei verschiedenen Temperaturen, bei 7,5° und 15° bestimmt.

Fig. 681.



Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Namen der Oele.	Oele der Samen von:	Zum Ausfließen nöthige Zeit in Secunden bei + 15°	+ 7,5°	Flüssigkeit, die des Wassers = 1000 gesetzt, bei + 15°	+ 7,5°	Das Oel ist daher dickflüssiger als Wasser bei + 15°	+ 7,5°
						mal	mal
Ricinusöl	Ricinus communis *L.*	1830″	3390″	4,9	2,6	203	377
Olivenöl	Olea europaea *L.*	195″	284″	46,1	31,1	21,6	31,5
Kürbisöl	Cucurbita Pepo *L.*	185″	240″	48,6	37,5	20,5	26,6
Haselnußöl	Corylus Avellana *L.*	166″	218″	54,2	41,2	18,4	24,2
Kohlrapsöl	Brassica campestris oleifera *Dec.*	162″	222″	55,5	40,5	18,0	22,4
Winterrübsenöl	Brassica Napus oleifera *Dec.*	159″	204″	56,6	44,1	17,6	22,6
Buchöl	Fagus sylvatica *L.*	158″	237″	56,9	37,9	17,5	26,3
Senföl (vom weißen Senf)	Sinapis alba *L.*	157″	216″	57,3	41,7	17,4	24,0
Mandelöl	Amygdalus communis *L.*	150″	209″	60,0	43,0	16,6	23,3
Sommerrapsöl	Brassica praecox *Dec.*	148″	205″	60,8	43,9	16,4	22,7
Spindelbaumöl	Evonymus europaeus *L.*	143″	210″	62,9	42,8	15,9	23,3
Rettigöl	Raphanus sativus *L.*	143″	197″	62,9	45,6	15,9	21,9
Kohlrübenöl	Brassica Napobrassica *Mill.*	142″	200″	63,3	45,0	15,8	22,2
Senföl (vom schwarzen Senf)	Sinapis nigra *L.*	141″	175″	63,8	51,4	15,6	19,4
Wasserrübenöl	Brassica Rapa *L.*	136″	198″	66,1	45,4	15,1	22,0
Mohnöl	Papaver somniferum *L.*	123″	165″	73,1	54,5	13,6	18,3
Leindotteröl (Sommerraps)	Myagrum sativum *L.*	119″	160″	75,6	56,2	13,2	17,7
Tollkirschenöl	Atropa Belladonna *L.*	118″	157″	76,2	57,3	13,1	17,3
Sonnenblumenöl	Helianthus annuus *L.*	114″	148″	78,9	60,8	12,6	16,4
Fichtenöl	Pinus sylvestris *L.*	107″	151″	84,1	59,6	11,8	16,7
Gartenkressenöl	Lepidium sativum *L.*	103″	130″	87,3	69,2	11,4	14,4
Weinkernöl	Vitis vinifera *L.*	99″	128″	90,9	70,3	11,0	14,2
Pflaumenkernöl	Prunus domestica *L.*	93″	132″	96,7	68,1	10,3	14,7
Tabacköl	Nicotiana Tabacum *L.*	90″	122″	100,0	73,7	10,0	13,5
Nachtviolenöl (rothblühender Raps)	Hesperis matronalis *L.*	89″	112″	101,1	80,3	9,8	12,4
Wallnußöl	Juglans regia *L.*	88″	106″	102,2	84,9	9,7	11,8
Leinöl	Linum usitatissimum	88″	104″	102,2	86,5	9,7	11,5
Hanföl	Cannabis sativa *L.*	87″	107″	103,4	84,2	9,6	11,9
Rothtannenöl	Pinus Picea *Duroi*	85″	102″	105,8	88,2	9,4	11,3
Färberwauöl	Reseda luteola *L.*	73″	96″	103,7	93,7	8,0	10,7
Destillirtes Wasser		9″	9″	1000	1000	00,0	00,0

Das specifische Gewicht der Oele ist stets geringer als das des Wassers und variirt von 0,910 bis 0,960 bei 15°. Keine von allen Flüssigkeiten wird durch Wärme in einem solchen Maße ausgedehnt wie die Oele. Dieses ist in manchen Fällen so beträchtlich, daß man es beim Einkauf der Oele, wo dieses dem Maß und nicht dem Gewichte nach geschieht, zu berücksichtigen hat. Folgende Tabelle von Saussure zeigt die specifischen Gewichte einiger Oele bei verschiedenen Temperaturen:

	12°	25°	50°	94°
Nußöl	0,928	0,919	—	0,871
Mandelöl	0,920	—	—	0,863
Leinöl	0,939	0,930	0,921	0,881
Ricinusöl	0,970	0,957	—	0,908
Olivenöl	0,919	0,911	0,893	0,862

Das Olivenöl dehnt sich bei einer Temperaturerhöhung um 1° C. um $^1/_{1200}$, das Rüböl um $^1/_{1120}$, der Thran um $^1/_{1000}$ aus, so daß 100 Vol. Thran, von 0° bis 20° erwärmt einen Raum von 102 Vol. einnehmen. Das specifische Gewicht der Oele nimmt mit ihrem Alter zu, man kann daher keine genaue Angabe über die Reinheit eines Oels nach seinem specifischen Gewicht machen, da dasselbe Oel in dieser Hinsicht häufig Verschiedenheiten zeigt, je nach seinem Alter, je nach der Localität, in welcher die Oelpflanzen gewachsen waren, und je nach der Art und Weise der Bereitung der Oele.

Die Oele können, ohne bedeutende Veränderung zu erleiden, ziemlich hohen Temperaturen ausgesetzt werden, bei einer Wärme von 250 bis 300° werden sie aber zersetzt und lassen sich daher nicht destilliren; diese Eigenschaft unterscheidet die fetten Oele von den ätherischen, welche unzersetzt sich destilliren lassen. Eine länger fortgesetzte Erhitzung hat einen eigenthümlichen Einfluß auf die Oele. Wenig über 250° nehmen sie eine dunklere Farbe an und entwickeln erstickende unangenehm riechende Dämpfe; bei 300° liefern sie Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgase, die von einer eigenthümlich reizend riechenden Substanz, dem Acrolein, begleitet sind, außerdem finden sich in den Destillationsproducten Palmitin- und Sebacylsäure und verschiedene feste und flüssige Kohlenwasserstoffe. Der Einfluß der Wärme ist nicht immer gleich, sondern wechselt mit der Art der Oele. Die Periode, bei welcher die Zersetzung beginnt, ist unrichtigerweise der Siedpunkt der Oele genannt; die Aufwallung oder das scheinbare Sieden der Oele wird aber nur durch das Entweichen der durch die Zersetzung der Oele entstehenden Gase gebildet. Bringt man kleine Quantitäten der Oele in rothglühende Gefäße, so werden sie fast vollständig in flüchtige Producte verwandelt, die namentlich aus Kohlenoxyd-

gas und gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen bestehen. Diese Mischung ist das Oelgas, welches in Betreff seiner Leuchtkraft das Steinkohlengas bedeutend übertrifft.

Die schnellere oder langsamere **Brennbarkeit** der Oele ist von größter Wichtigkeit, um darnach ihren Werth als Leuchtstoff beurtheilen zu können. Auch hierüber wurden von **Schübler** Versuche angestellt, und zwar sowohl in gewöhnlichen, wie in kleinen dochtlosen Lampen. Die letzteren bestehen aus einem an der Oberfläche des Oels schwimmenden von einer kleinen Metallschale getragenen Glasröhrchen, an dessen Mündung das Oel durch Erhitzung entzündet wird. Der Durchmesser des Glasröhrchens betrug 1,2 Pariser Linien. Die Dochtlampe bestand aus einer Metallröhre von demselben Durchmesser, in welcher 16 baumwollene Fäden enthalten waren, von denen 574 Fuß 1 Loth wogen. Die einzelnen Versuche wurden jedesmal genau eine Stunde lang fortgesetzt und die Quantität des während der Zeit verbrannten Oels bestimmt. Um zugleich auch die während der Verbrennung entwickelte Wärmemenge zu bestimmen, wurde die Lampe in einen geschlossenen Behälter gebracht, über dem in einer Entfernung von $2\frac{1}{2}$ Zoll ein Kessel mit Wasser aufgestellt war, der gerade 600 Gran Wasser enthielt. Nach einer Stunde wurde das Wasser gewogen und darnach die verdunstete Menge gefunden. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Oele der Samen von:	Brennbarkeit der Oele — in dochtlosen Lampen — Menge des in einer Stunde verbrannten Oels.	Brennbarkeit der Oele — in dochtlosen Lampen — Menge des in einer Stunde verdunsteten Wassers.	Brennbarkeit der Oele — in Lampen mit Dochten — Menge des in einer Stunde verbrannten Oels.	Brennbarkeit der Oele — in Lampen mit Dochten — Menge des in einer Stunde verdunsteten Wassers.
	Gran	Gran	Gran	Gran
Olea europaea *L.*	53,1	150	62	230
Helianthus annuus *L.*	41,0	133	51,8	185
Myagrum sativum *L.*	36,0	105	34,0	101
Cucurbita Pepo *L.*	34,2	101	43,7	135
Reseda luteola *L.*	34,1	100	44,0	148
Amygdalus communis *L.*	33,5	99	52,8	183
Corylus Avellana *L.*	32,5	97	53,4	190
Evonymus europaeus *L.*	32,1	95	61,	225
Cannabis sativa *L.*	31,4	94	46,0	155
Prunus domestica *L.*	30,8	90	68,	260
Fagus sylvatica *L.*	30,5	87	50,0	170
Pinus Picea *Duroi*	30,0	84	49,8	164
Sinapis alba *L.*	29,3	82	29,8	78
Atropa Belladonna *L.*	29,0	82	38,2	110
Brassica Rapa *L.*	27,5	70	33,0	94
Brassica campestris oleifera *Dec.*	26,9	68	42,7	140
Pinus sylvestris *L.*	26,5	65	47,3	160
Lepidium sativum *L.*	24,4	58	42,0	137
Linum usitatissimum *L.*	24,2	57	38,7	121
Juglans regia *L.*	23,4	55	45,0	150
Ricinus communis *L.*	23,3	46	47,0	168
Brassica Napus oleifera *Dec.* *)	23,1	54	43,8	144
Raphanus sativus *L.*	20,0	42	43,0	138
Papaver somniferum *L.*	19,8	41	31,0	80
Brassica Napobrassica *M.*	18,7	39	29,4	70
Vitis vinifera *L.*	18,4	33	37,0	120
Nicotiana Tabacum *L.*	17,7	36	33,2	95
Brassica praecox *Dec.*	16,7	35	48,5	169
Brassica Napus oleifera *Dec.* **)	12,0	22	40,0	133
Sinapis nigra *L.*	erlöschen nach wenigen Minuten.		25,0	68
Hesperis matronalis *L.*	erlöschen nach wenigen Minuten.		24,0	59

*) Durch Schwefelsäure gereinigtes. — **) Ungereinigtes.

A. Glyceride der Oelsäure. Nicht trocknende Oele. Die diese Oele charakterisirende Eigenschaft ist, daß sie an der Luft nicht trocknen, sondern immer schmierig bleiben; bei längerer Berührung mit der Luft verdicken sie sich, ohne jedoch ganz trocken zu werden, und werden ranzig. Durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird das in ihnen enthaltene Olein in Elaidin verwandelt, sie erstarren daher, sobald man sie mit salpetriger Säure, oder auch mit salpetersaurem Quecksilberoxydul in Berührung bringt.

Die wichtigsten der nicht trocknenden Oele sind:

Olivenöl	von Olea europaea.
Rüböl	„ Brassica campestris et napus.
Kohlrapsöl	„ Brassica campestris oleifera.
Sommerrübsenöl	„ Brassica praecox.
Mandelöl	„ Amygdalus communis.
Sesamöl	„ Sesamum orientalis.
Behen- oder Benöl	„ Guilandina mohringa.
Buchöl	„ Fagus sylvatica.
Senföl	„ Sinapis nigra et arvensis.
Pflaumenkernöl	„ Prunus domestica.
Erdnußöl	„ Arachis hypogaea.
Rettigöl	„ Raphanus sativus oleifera.
Kirschkernöl	„ Prunus cerasus.
Apfelkernöl	„ Pyrus malus.

Spindelbaumöl	von Evonymus europaeus.
Hartriegelöl	„ Cornus sanguinea.
Cypergrasöl	„ Cyperus esculenta.
Bilsenkrautöl	„ Hyoscyamus niger.
Kastanienöl	„ Aesculus hyppocastanus.
Baumwollsamenöl	„ Gossypium barbadense.

Olivenöl, Baumöl. Das Olivenöl wird aus dem bläulich- oder bräunlich-grünen Fleisch der Oliven gewonnen. Im Handel kommen verschiedene Arten von Oliven vor, die gewöhnlichste ist die kleine französische, Olea europaea longifolia, und die große spanische, Olea europaea latifolia. Das Sammeln der Früchte geschieht auf verschiedene Weise, je nach der Sorte des darzustellenden Oels. Die vor der völligen Reife gesammelten Oliven liefern ein Oel von scharfem bitterem Geschmack. Etwas später, aber ohne vollkommen gereift zu sein, gepflückt, nimmt das Oel den eigenthümlichen Geschmack der Früchte an und kann lange verwahrt werden, ohne ranzig zu werden. Die völlig bis zum Abfallen gereiften Früchte liefern ein feines sehr fettes Oel, welches aber sehr leicht verdirbt. Der November und December sind die Haupt-Erntemonate, später fangen die Oliven an, auf dem Baume zu verfaulen, und liefern ein Oel von sehr geringer Qualität. Zur Darstellung eines sehr feinen Oels sollten die Früchte mit der Hand gepflückt werden, denn wenn man sie, wie gewöhnlich geschieht, mit Stangen vom Baume abschlägt, so gehen sie, wenn man sie nicht sogleich verarbeitet, in Gährung über, wodurch das Oel einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack annimmt.

Das Verfahren der Darstellung des Olivenöls ist in den verschiedenen Ländern etwas abweichend, das Princip der Fabrikation kommt aber überall darin überein, daß man für die besten Sorten des Oels die Früchte in der Kälte nur schwach preßt; daß man für die zweite oder gewöhnlichere Sorte einen stärkeren Druck anwendet und die Abscheidung des Oels durch anfangende Gährung und einen Zusatz von warmem Wasser befördert, und endlich daß man zur Gewinnung einer dritten Sorte die Trester nach der vorhergehenden Auspressung des feinen Oels mit Wasser kocht, wobei ein durch Schleimstoffe verunreinigtes Oel an die Oberfläche steigt. Alle verschiedenen Sorten läßt man nach dem Auspressen einen Monat lagern, damit die Unreinigkeiten sich absetzen können.

Im südlichen Frankreich befolgt man folgende Methode: Die reifen Oliven werden in einer möglichst einfach construirten Mühle zerquetscht. Die Mühle besteht gewöhnlich aus einem einzelnen horizontalen Stein, der auf einem Bodenstein läuft; in einzelnen Mühlen hat man zwei verticale Läufer, der so weit vom Bodensteine entfernt sind, daß sie die Samen der Früchte nicht zerdrücken. Die Arbeiter nehmen den Brei aus der Mühle, sobald die Früchte hinreichend zerquetscht sind, bringen ihn in aus Binsen geflochtene Säcke und häufen diese zu 18 bis 20 über einander auf der Preßplatte auf. Die Presse ist ebenfalls sehr unvollkommen und kann nur einen langsamen und geringen Druck hervorbringen. Das zuerst ausfließende Oel ist, wenn man feine Oliven verarbeitet und überhaupt bei der Verarbeitung die hinreichende Sorgfalt anwendet, von feinster Qualität und wird als Salatöl oder Jungfernöl in den Handel gebracht. Nach dem ersten Pressen enthalten die Trester noch eine bedeutende Quantität Oel, welche aber von den übrigen Bestandtheilen der Früchte so umhüllt wird, daß die dortigen Pressen nicht mehr davon auszubringen vermögen. Um einen Theil dieses Oels zu gewinnen, nimmt man die Presse auseinander, zerkleinert die Preßkuchen so weit wie möglich, digerirt die fast trocknen Trester in heißem Wasser und preßt sie von Neuem. Das heiße Wasser wird rasch aufgesogen und vergrößert das Volum des Breies bedeutend, die eiweißartigen Stoffe gerinnen und das Oel wird verdrängt. Zur Aufnahme des mit dem Oel gemischten Wassers hat man zwei geräumige Behälter, von denen der eine gefüllt wird, während in dem anderen das Oel sich vom Wasser trennt. Die obere Schicht, welche aus fast reinem Oel besteht, wird abgeschöpft und das darunter befindliche Wasser, in dem noch viel Oel vertheilt ist, wird in eine enge, aber ziemlich tiefe Cisterne gegossen, um darin eine neue Menge Oel abzuscheiden. Nachdem sich darin eine Quantität Wasser gesammelt hat, zieht man dieses mit einem langen Heber ab und füllt die Cisterne von Neuem. Das hier gesammelte Oel wird von Zeit zu Zeit abgeschöpft und als eine geringere Sorte in den Handel gebracht. Wegen der Unvollkommenheiten dieses Fabrikationsverfahrens bleibt immer noch viel Oel in den zwei oder mehrere Mal gepreßten Trestern; die Fabrikanten finden es daher vortheilhaft, diese noch einer dritten Bearbeitung zu unterwerfen. Der große Aufwand von Zeit und Mühe, welcher zur vollständigen Erschöpfung erforderlich ist, und die Thatsache, daß die Qualität des Oels dabei bei Weitem nicht so gut ausfällt, wie sie es könnte, haben Dumas veranlaßt, seine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand zu lenken und verschiedene Verbesserungen in dem Fabrikationsverfahren zu empfehlen. Er schlug vor, namentlich zum Zerquetschen der Früchte allgemein die Mühlen mit verticalen Läufern anzuwenden, ähnlich denen, wie sie zum Zerkleinern der Oelsamen gebraucht werden, und die alte Schraubenpresse durch horizontal wirkende hydraulische oder durch Keilpressen zu ersetzen, wodurch das Oel weit rascher und leichter zu gewinnen sein würde und wodurch man eine bedeutend höhere Ausbeute erzielen könnte.

Die letztere Operation bei der gewöhnlich angewendeten Methode wird folgendermaßen ausgeführt: Die Trester werden nach dem zweiten Pressen sofort mit kaltem Wasser befeuchtet, um die Gährung zu vermeiden, welche sonst sehr leicht eintritt und die letzten Reste des Oels zerstört. Die Absorption des Wassers wird dadurch befördert, daß man die befeuchteten Preßkuchen in einen größeren Haufen in einem geräumigen Behälter wirft. Die nächste Arbeit besteht in der Trennung der Kerne; diese geschieht durch zwei neben einander liegende Maschinen, die durch ein und dieselbe Triebkraft in Bewegung gesetzt werden. Die erste Maschine besteht aus einem verticalen Mühlsteine, der sich in einer gemauerten oder hölzernen Grube bewegt, durch welche kaltes Wasser fließt. Der hier möglichst zerkleinerte Kuchen wird durch eine Fallthür in eine Maschine von ähnlicher Construction gebracht, welche sich nur dadurch von der ersten

unterscheidet, daß der Stein etwas schwerer ist und daß an der Achse dieses Läufers noch ein Arm befestigt ist, welcher dazu dient, den Brei im Wasser zu vertheilen. Die Kerne scheiden sich dabei durch ihr höheres specifisches Gewicht von den übrigen Theilen der Früchte ab, indem sie zu Boden sinken, während jene im Wasser suspendirt bleiben. Mittelst eines feinen Siebes schöpft man die noch Oel haltigen Substanzen aus dem Wasser und läßt dieses in einer Reihe von Cisternen sich klären, um möglichst viel von dem noch zu benutzenden Brei zu gewinnen. Letzteren erhitzt man in einem Kessel, um einen zu großen Ueberschuß von Wasser zu entfernen, und unterwirft ihn dann von Neuem der Pressung. Das so gewonnene Oel wird entweder als Brennmaterial oder zur Darstellung der Seife gebraucht. Bei der Einführung der von Dumas empfohlenen Verbesserungen würde man diese letzte mühsame Operation höchst wahrscheinlich ganz umgehen können und dennoch eine ebenso große Ausbeute von besserer Qualität erhalten. Eine andere sehr wünschenswerthe Verbesserung würde darin bestehen, wenn die Grundbesitzer, welche die Oliven in großem Maßstabe bauen, selbst die Gewinnung des Oels übernehmen wollten, statt sie, wie es jetzt üblich ist, dem Mühlenbesitzer zu überlassen, weil dann die Früchte in dem Maße, wie sie geerntet werden, sofort verarbeitet werden könnten, während sie jetzt so lange liegen bleiben, bis die Mühle disponibel ist.

In der Gegend von Neapel wird von den dortigen Bauern bei der Darstellung des Gallipoliöls auf wo möglich noch rohere Weise verfahren. Die reifen Oliven läßt man von den Bäumen fallen und von Frauen und Kindern zur Mühle schaffen. Das dort gepreßte Oel wird in Schläuchen von Schaf- oder Ziegenleder auf Maulthieren nach Gallipoli gebracht, wo man es in Cisternen, die in den Fels gehauen sind, sich klären läßt; die Qualität des Products hängt großentheils von der Art dieser Cisternen ab. Das Oel kann in diesen natürlichen Behältern lange Zeit verwahrt werden, ohne ranzig zu werden.

Von den verschiedenen im Handel vorkommenden Oelen ist das von Aix, welches unter dem Namen Provenceröl bekannt ist, am meisten geschätzt. Eine andere sehr feine Art ist das Florentiner Oel, welches von Livorno exportirt wird; es ist in kleine bauchige Flaschen gefaßt und von diesen werden 30 Stück in eine Kiste verpackt. Diese beiden Sorten werden namentlich zu Speisen benutzt. Das Luccaöl wird in großen Krügen von 150 Pfd. Inhalt verschickt. Die größten Quantitäten Olivenöl kommen in Fässern von Gallipoli; es wird namentlich in den Provinzen Calabrien und Pugglia gewonnen. Das sicilianische Oel von geringer Qualität wird namentlich von Milazzo verschifft.

Das Olivenöl dient im südlichen Europa vielfach zur Nahrung und als Ersatzmittel der thierischen Fette. Man gebraucht es außerdem in großen Mengen in verschiedenen Fabrikationszweigen, zum Oelen der Wollstoffe, zum Türkischrothfärben u. s. w. Da es wenig Neigung hat, durch den Einfluß der Luft klebrig zu werden, so verwendet man es zum Oelen feiner Maschinen und Apparate. Das Oel für den Gebrauch der Uhrmacher reinigt man, indem man es durch starke Kälte erstarren läßt, den flüssig bleibenden Theil abgießt und diesen längere Zeit in einer verkorkten Flasche dem Sonnenlicht aussetzt, wobei sich eine weiße, flockige Materie abscheidet, die man durch Filtration von dem nun völlig klaren farblosen Oel trennt.

Das Olivenöl ist farblos, beinahe wasserhell, von eigenthümlichem, schwach süßlichem Geschmack, fast geruchlos, an der Luft immer schmierig bleibend. Es gehört zu den leichteren fetten Oelen, nach Schübler ist sein specifisches Gewicht bei $15^0 = 0{,}9176$; es ist mit Ausnahme des Ricinusöls dickflüssiger, als die meisten übrigen Oele. Nach Schübler ist es bei 15^0 21,6 Mal, bei $7{,}5^0$ 31,6 Mal dickflüssiger als Wasser.

Es gesteht früher als alle übrigen fetten Oele, bei $+ 4$ bis 5^0 fängt es an zu gerinnen und bei 2^0 geht es in einen butterartigen Zustand über. In dochtlosen Lampen brennt es schneller, als alle übrigen gewöhnlicher vorkommenden Oele, beim Brennen mit Dochten geht ihm in dieser Beziehung nur das Oel der Pflaumenkerne voran; es brennt doppelt so schnell als das Mandelöl, mit heller, verhältnißmäßig wenig Ruß absetzender Flamme.

Verfälschungen. Der höhere Preis, welchen das Olivenöl wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften hat, veranlaßt vielfach Verfälschungen mit Rüb- und Mohnöl, namentlich aber mit Schmalzöl; die feinsten Sorten des Oels enthalten manchmal 60 bis 70 Proc. des letzteren. Man hat verschiedene Methoden vorgeschlagen, um diese Verfälschungen zu erkennen. Ein Zusatz von Mohnöl läßt sich dadurch nachweisen, daß das Oel perlt oder daß bei starkem Schütteln eine Anzahl kleiner Luftbläschen an der Oberfläche erscheinen, welches bei reinem Oele nicht eintritt. Eine Vergleichung des Erstarrungspunktes des Oels, welche ebenfalls vorgeschlagen ist, kann keine exacten Resultate geben, wenn die Verfälschung nicht sehr bedeutend ist. Am sichersten ist die von Poutet vorgeschlagene Probe, welche auf die eigenthümliche Wirkung der Untersalpetersäure oder des salpetersauren Quecksilberoxyduls auf das Olivenöl begründet ist. Man stellt sich salpetersaures Quecksilberoxydul dar, indem man 6 Th. Quecksilber in $7\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,360) ohne Erwärmung auflöst. Bringt man 1 Th. der frisch dargestellten Lösung mit 10 Th. reinem Olivenöl zusammen, so erstarrt die Mischung in einigen Minuten. Ein Gehalt an fremden trocknenden Oelen verhindert die Erstarrung, so daß die Mischung je nach der Quantität des vorhandenen Verfälschungsmittels mehr oder weniger flüssig bleibt. Ein Gehalt von 5 Proc. Mohnöl läßt sich leicht nach dieser Methode nachweisen, aber um richtige Resultate zu erhalten, sollte man einen vergleichenden Versuch mit einer Mischung von bekanntem Gehalt anstellen.

Mandelöl. Dies Oel wird durch Pressen der Früchte des Amygdalus communis erhalten. Man wendet dazu sowohl die süßen wie die bitteren Mandeln an, meistens verwendet man die letzteren dazu, weil sie billiger sind und weil die Oelkuchen der bitteren Mandeln einen höheren Werth haben, als die der süßen.

Die bitteren Mandeln enthalten einen eigenthümlichen Stoff, welcher nicht in den süßen vorkommt. Es ist das Amygdalin, ein farbloser, krystallinischer, stickstoffhaltiger Körper, der sich, wenn man die bitteren Mandeln mit Wasser gelinde erwärmt, in Blausäure, ätherisches Bittermandelöl und Zucker zerlegt. Um die Beimischung dieser Zersetzungsproducte zu verhüten, muß man beim Auspressen jede Befeuchtung vermeiden.

Die vorher von anhängendem Staub und Schmutz durch Schütteln und Sieben befreiten Mandeln werden in einem eisernen Mörser zerstoßen und in leinene Tücher eingeschlagen zwischen eisernen Platten entweder kalt oder besser unter geringer Erwärmung gepreßt. Die Ausbeute an Oel variirt von 28 bis 54 Proc. Das frischgepreßte Oel ist trübe, durch Ruhe und Lagern wird es ganz klar. Die schleimartigen Stoffe sollten so rasch wie möglich beseitigt werden, da sie das Ranzigwerden des Oels sehr befördern. Das frische Oel ist hellgelblich, am Licht wird es rasch wasserhell. Sein specifisches Gewicht bei 15° ist 0,918; an der Luft bleibt es schmierig; es ist ziemlich dickflüssig, dickflüssiger als Mohnöl und mehrere Rübölarten, dünnflüssiger als Buchöl, Kohlrapsöl, Haselnuß-, Kürbis- und Olivenöl; bei 15° ist es 16,6 Mal, bei 7,5° 23,3 Mal dickflüssiger als Wasser; bei — 10° wird es merklich dickflüssiger, bei — 16° wird es weißlich trübe, bei — 21° erstarrt es zu einer hellweißen, butterartigen Masse. Es ist sehr brennbar, sowohl in gewöhnlichen, wie in dochtlosen Lampen gehört es zu den schneller brennenden Oelen. (Schübler.)

Verfälschungen. Das käufliche Mandelöl wird häufig in hohem Grade mit Oliven- oder Schmalzöl verfälscht. Nach Pereira wird häufig das Sesamöl (von Sesamum orientale) statt des Mandelöls gegeben, ein so verfälschtes Oel läßt sich aber daran erkennen, daß es weit leichter erstarrt als das Mandelöl.

Rüböl. Dieses Oel wird aus dem Samen verschiedener Arten des Genus Brassica dargestellt. Die wichtigsten Arten sind: Brassica napus oleifera, Winterrübsen, und Brassica praecox, Sommerrübsen, Brassica rapa, Wasserrüben u. s. w. Der Kohlraps oder Brassica campestris oleifera liefert das Raps- oder Colzaöl. Außer dem Oel und der Holzfaser enthalten diese Samen eine große Quantität Eiweiß, Schleimstoffe u. s. w. Zur Oelgewinnung verwendet man nur die reinsten Samen, welche schon einige Monate lang an einem vor Feuchtigkeit geschützten Raume gelagert haben. Vor dem Auspressen erwärmt man den Samen und wendet auch wo möglich warme Pressung an, weil man dann, nachdem das Pflanzeneiweiß coagulirt ist, ein reineres, haltbareres Oel erhält und weil das Oel in der Wärme weit vollständiger ausfließt. Der Unterschied zwischen kalter und warmer Pressung ist so bedeutend, daß große Fabriken sich nur damit beschäftigen, kaltgeschlagene Oelkuchen aufzukaufen und diese auf Oel wieder zu verarbeiten, indem sie sie nach dem Mahlen nur in einer mit Dampfwärmern umgebenen hydraulischen Presse auspressen. Das rohe Rüböl, selbst wenn man durch Erwärmen des Samens den größten Theil der Eiweißstoffe unschädlich gemacht hat, ist zum Brennen durchaus nicht verwendbar, weil es theils nicht flüssig genug ist, um vom Docht der Lampen in die Höhe gesogen zu werden, theils weil die schleimigen Stoffe sehr schwer verbrennbar sind und sich als kohlige Masse am Docht absetzen, wodurch dieser selbst verkohlt wird.

Die Reinigung oder das Raffiniren des Oels, welches selten in den Oelschlägereien, sondern in eigenen Anstalten besorgt wird, geschieht im Wesentlichen auf die oben beschriebene Weise mit Schwefelsäure. Die Quantität der anzuwendenden Säure richtet sich immer nach der Beschaffenheit des Oels, in den meisten Fällen wird man auf 100 Pfd. Oel nicht mehr als 1 Pfd. Säure bedürfen, namentlich wenn man die Reaction durch gelinde Erwärmung unterstützt. Nach einer anderen von Deutsch vorgeschlagenen Methode soll man das Oel in einem kupfernen Kessel über freiem Feuer bis nahe zu dem Punkte erhitzen, bei dem es sich zu zersetzen beginnt. Nach drei- bis vierstündiger Erwärmung hat sich die größte Menge der Unreinigkeiten abgeschieden und ist zum Theil als Schaum an die Oberfläche gestiegen, den man mit einem Sieblöffel abfüllt, zum Theil bleibt sie in der Flüssigkeit suspendirt und senkt sich allmälig zu Boden. Der Verlust durch die fast unausbleiblich beginnende Zersetzung und der nicht unbeträchtliche Aufwand von Brennmaterial verursacht indeß weit höhere Kosten als die Raffination mit Schwefelsäure, so daß man dieser wohl den Vorzug geben dürfte.

Zum Klären des Oels sollen sich nach Otto Sägespäne sehr gut eignen. Man bringt sie in einen ähnlichen Apparat zur aufwärts steigenden Filtration, wie wir oben beschrieben haben, indem man das Oel aus einem größeren Reservoir unten in ein Faß fließen läßt, welches einen Zoll hoch vom Boden einen durchlöcherten Deckel trägt, auf dem zunächst eine Scheibe wollenes Zeug und dann bis nahe zum Rande des Fasses eine nicht zu fest gedrückte Schicht Sägespäne von trocknem, harzfreiem Holz liegt. Oben verhindert ein zweites Stück Zeug, welches unter einem durchlöcherten Deckel liegt, das Fortspülen der Späne. Das Oel filtrirt rasch und vollkommen klar durch diesen Apparat. Bei fortgesetztem Gebrauch werden so viel Unreinigkeiten in der porösen Masse abgelagert, daß diese entweder verstopft wird oder trübes Oel liefert. Man entleert nun die Fässer, preßt die Späne aus und übergießt den Preßkuchen, nachdem man ihn zerkleinert hat, mit siedendem Wasser. Das Oel wird dabei bald an die Oberfläche steigen und kann leicht abgeschöpft werden.

Als Ersatz der Schwefelsäure beim Raffiniren des Rüböls ist von Wagner Chlorzink empfohlen worden, welches zu billigerem Preise wie die Schwefelsäure durch Lösen von Zinkblende in Salzsäure darzustellen sein soll.

Nach Cockenifeck wird das Oel mit Schwefelsäure gemischt, darauf mit Wasser unter Zusatz von Kalk gewaschen. Das Oel läßt man sodann in einen Cylinder laufen, in welchem ein Kolben so angeordnet ist, daß er einen mechanischen Druck gegen das Oel ausübt, ohne einer äußeren Triebkraft, einer Dampfmaschine ꝛc. zu bedürfen. Durch dieses Mittel wird das

Oel in ein gußeisernes Filter getrieben, welches gebrannten Kalk oder Magnesia enthält, die dem Oel die letzte Spur von Säure entziehen. In den nämlichen Behälter wird das Oel durch eine Schicht zerkleinerter Oelkuchenmasse gepreßt, welche das Alkali zurückhält und das Oel von allen Unreinigkeiten befreit. Die ganze Operation der Läuterung und Filtration ist ohne Anwendung künstlicher Wärme binnen 24 Stunden vollbracht (Polyt. Journ. 145, 19).

Der Sommerraps, Brassica praecox, liefert durchschnittlich eine Ausbeute von 30 Proc. Oel, der Winterrübsen, Brassica napus oleifera, 33 Proc., der Kohlraps, Brassica campestris oleifera, 36 Proc.

Die Eigenschaften der drei Oele sind wenig von einander abweichend. Nach Schübler ist das Kohlrapsöl im frisch gepreßten Zustande bräunlich-gelb, fast geschmack- und geruchlos, nimmt jedoch leicht einen widrigen Nebengeschmack an; an der Luft trocknet es nicht, sondern bleibt immer schmierig. Das specifische Gewicht des in gelinder Wärme gepreßten Oels ist bei 15° = 0,9136. Es ist eines der dickflüssigsten Oele, bei 15° ist es 18 Mal, bei 7,5° 22,4 Mal dickflüssiger wie Wasser. Bei — 4° scheiden sich einzelne weiße und durchsichtige Körner aus, bei — 7,5° erstarrt es zu einer gelben, butterähnlichen Masse, die erst bei 0° wieder flüssig wird. In dochtlosen Lampen brennt es leichter und mit weniger Rußbildung wie die übrigen Rüböle, in Lampen mit Dochten brennt es fast so schnell wie diese, raucht aber weniger. Das Winterrübsenöl ist etwas leichter und dünnflüssiger, wie das vorhergehende, sein specifisches Gewicht ist bei 15° = 0,9128. Es ist bei 15° 17,6 Mal, bei 7,5° 22,6 Mal dickflüssiger wie Wasser. Es erstarrt bei derselben Temperatur wie das Kohlrapsöl. In dochtlosen Lampen brennt das rohe Oel schwerer und langsamer als die meisten übrigen Oele, die Lampen erlöschen dabei leicht. In Lampen mit Dochten brennt es verhältnißmäßig leichter, doch ebenfalls unter Rußabsatz. Nach der Reinigung mit Schwefelsäure brennt es in dochtlosen Lampen gleichförmig und hell, es kommt aber selbst dann nie dem Oliven-, Mandel-, Buch- und Haselnußöl gleich. Das Sommerrapsöl verhält sich in Betreff seiner Brennbarkeit dem Winterrübsenöl ganz ähnlich. Seine Farbe ist etwas dunkler wie die des vorhergehenden. Sein specifisches Gewicht ist bei 15° = 0,9139, bei 15° ist es 16,4, bei 7,2° 22,7 Mal dickflüssiger wie Wasser. Bei — 8° fängt es erst an, feste Fette abzuscheiden, bei — 10° erstarrt es vollständig.

Sesamöl. Die Pflanze, welche dieses Oel liefert, Sesamum orientale, wird viel in Ostindien und in der Levante wegen des Oelgehalts ihres Samens angebaut. Der Export von Indien geht über Calcutta nach England, aus der Levante nach Triest, in dessen Umgebung viele Anstalten sind, welche dieses feine Speiseöl bereiten. Die Samen (engl. teel seeds) haben ungefähr die Größe des Senfsamens; man unterscheidet drei verschiedene Varietäten, den weißen, halbgefärbten und schwarzen Samen. Der Samen enthält ungefähr 45 Proc. Oel. Außer der oben erwähnten Anwendung dieses Oels zum Verfälschen des Mandelöls wird es namentlich als Salatöl gebraucht. Sesamöl wird in großem Maßstabe in Norditalien, Venedig, Triest und neuerdings auch in einer Fabrik zu Goslar dargestellt.

Behen- oder Benöl. Dieses Oel wird durch Auspressen der geschälten Samen der Moringa aptera et oleifera gewonnen. Der Baum ist unserer Weide ähnlich und wird namentlich in Arabien und Syrien, auch in Westindien gebaut. Das Oel ist farb- und geruchlos und hat einen angenehmen Geschmack. Nach kurzer Zeit trennt es sich in zwei Theile, von denen der eine fest, der andere selbst noch bei sehr hohen Kältegraden flüssig ist. Es hat sehr wenig Neigung ranzig zu werden und wird aus diesem Grunde vielfach in der Parfümerie angewandt. Das Benöl enthält ein eigenthümliches Fett, das Moringin, welches beim Verseifen die Moringasäure liefert.

Buchöl. Es wird aus den Bucheckern, den Früchten der Fagus sylvatica, gewonnen. Die Eckern werden von ihrer holzigen Rinde befreit und dann entweder kalt oder warm gepreßt. Das in der Kälte gewonnene Oel wird vielfach zum Speisen benutzt, das warmgeschlagene kann aber nur als Brennöl dienen. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 17 Proc. Es ist fast wasserhell, ohne Geruch, es hat einen milden Geschmack und trocknet nicht. Sein specifisches Gewicht ist nach Schübler = 0,9225 bei 15°, bei derselben Temperatur ist es 17,5 Mal, bei 7,5° 26,3 Mal dickflüssiger wie Wasser; bei — 15° verdickt es sich sehr, trübt sich nach und nach und erstarrt bei 17,5° zu einer weißgelblichen festen Masse; es gehört zu den leicht und schnell brennenden Oelen, es übertrifft hierin die Rübölarten, brennt aber langsamer wie Olivenöl u. a.

Die nach dem Auspressen zurückbleibenden Oelkuchen sollen auf manche Thiere, namentlich Pferde beim Verfüttern schädlich wirken, für die meisten Thiere sind sie aber ein geschätztes Nahrungsmittel.

Erdnußöl von Arachis hypogaea. Die von Brasilien kommende Pflanze wird gegenwärtig auch viel in Spanien und Südfrankreich angebaut und fängt an ein wichtiges Material für die Fabrikation von feinem Oel zu werden. Die Frucht bildet eine cylindrische Hülse von etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge und enthält ein oder zwei Samenkörner. Sie wird durch schwaches Pressen auf feines Tafelöl verarbeitet, beim zweiten Pressen liefert sie ein weniger feines Oel und endlich beim dritten warmen Pressen ist noch ein für die Seifenfabrikation brauchbares Oel zu gewinnen. Im Ganzen beträgt die Ausbeute an Oel etwa 30 Proc. Das kalt gepreßte Oel ist farblos und geschmacklos, heiß gewonnen hat es eine gelbe Farbe und unangenehmen Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,9163.

Senföl. Das Oel wird aus dem Samen des weißen und schwarzen Senfs, Sinapis alba et nigra, gewonnen. Die Senfpflanze kommt in den meisten Ländern Europas vor, sie wird aber auch in großen Mengen in Ostindien gezogen, um den Samen in den Handel zu bringen. Der weiße Senf liefert ein

Ausbeute von 35 bis 36 Proc. Oel von 0,9142 spec. Gew. bei 15°; es ist goldgelb, von eigenthümlichem Geschmack; bei 15° ist es 17,4, bei 7,5° 24 Mal dickflüssiger wie Wasser; zwischen — 12 und — 15° verdickt es sich immer mehr und erstarrt bei — 16° zu einer butterartigen Masse. Die Oelkuchen enthalten das Sinapolin, welches bei der Destillation das ätherische Senföl liefert; sie sind wegen dieses Bestandtheils nicht als Futterstoff zu verwerthen. Der schwarze Senf giebt nur 18 Proc. Oel von bräunlich-gelber Farbe; es hat einen milden Geschmack und schwachen Senfgeruch; specifisches Gewicht bei 15° 0,9170; bei 15° ist es 15,6 Mal, bei 7,5° 19,5 Mal dickflüssiger wie Wasser, daher etwas dünnflüssiger wie das Oel des weißen Senfs; es erstarrt bei — 18° zu einer braungelblichen Masse. Das Senföl, namentlich das des weißen Senfs, läßt sich zu denselben Zwecken wie das Rüböl verwenden, das des schwarzen Senfs brennt jedoch schlecht; man gebraucht es außerdem zur Seifenfabrikation und in der Medicin.

Alle bis jetzt beschriebenen Oele sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, ihr Oleingehalt ist im Verhältniß zum Palmitin und Stearin bedeutend vorwiegend. Wir kommen jetzt zu einer Reihe von Pflanzenfetten, die selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz der Butter haben, deren Oleingehalt daher gegen die anderen Fette zurücktritt.

Baumwollsamenöl. Die Samen der Baumwollpflanze, Gossypium barbadense, liefern ein Oel, welches wahrscheinlich bald ein wichtiger Handelsartikel werden wird. Die Baumwollpflanze wird namentlich in den südlichen Ländern der Vereinigten Staaten, Indien, China, Aegypten und vielen anderen Ländern cultivirt. Bei den großen Massen der jährlich angebaut werdenden Pflanzen muß nothwendigerweise ein Ueberfluß von Samen vorhanden sein, den man bis vor Kurzem nicht zu verwerthen wußte. Die Wichtigkeit dieses Gegenstandes veranlaßte schon im Jahre 1785 die Society for the Encouragement of Arts and Commerce zu London, einen Preis für die im Großen ausgeführte Gewinnung des Oels aus dem Baumwollsamen auszusetzen. Man hat jedoch erst neuerdings in Indien, Amerika und Aegypten angefangen, die Samen auf Oel zu verarbeiten. Die Hauptschwierigkeit dieser Fabrikation beruht in der Reinigung des Oels von Farbstoffen, doch es scheint, daß man diese durch neuere, noch nicht bekannt gewordene Methoden zu überwinden gewußt hat. Selbst jetzt werden noch große Quantitäten des Samens jährlich vernichtet und theils als ganz werthlos verschleudert, oder, nachdem sie im Composthaufen verfault sind, als Dünger verwandt. In der Londoner Ausstellung von 1851 wurde eine Probe des Oels und der Oelkuchen von R. Burn in Edinburgh und rohes und raffinirtes Oel von de Gémin y in Marseille gezeigt; beide erhielten Preismedaillen. Das Oel des Letzteren war aus ägyptischem Samen dargestellt.

Crotonöl. Dieses scharfe Oel wird aus den Samen des Croton tiglium gewonnen und wird von Madras und Bombay importirt. In Größe und Form gleichen die Samen dem Ricinussamen; sie haben keinen Geruch, ihr Geschmack ist anfangs mild und ölig, später heiß und kratzend.

Zur Gewinnung des Oels werden, nach Dumas, die gepulverten Samen gepreßt. Man stellt das abgeflossene Oel 12 bis 14 Tage in Ruhe und filtrirt es. Die Oelkuchen werden gepulvert und mit der doppelten Menge Weingeist im Wasserbade gelinde erwärmt. Die weingeistige Lösung des Oels wird durch Filtration vom Rückstand getrennt und dieser zum zweiten Male gepreßt. Den Weingeist gewinnt man durch Destillation wieder, wobei eine große Menge Oel zurückbleibt. Oder man behandelt die zerquetschten Samen direct mit Weingeist, preßt die Lösung ab und verdampft den Alkohol. Das Crotonöl hat eine bräunlich-gelbe Farbe, einen sehr unangenehmen charakteristischen Geruch und einen scharfen brennenden Geschmack. In Dosen von 1 Tropfen wirkt es schon als ein sehr heftiges Purgativ.

Eieröl. Aus dem hartgekochten Eigelb erhält man durch warmes Pressen, oder vollständiger durch Extraction mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung, ein fettes Oel, welches neben Olein eine gewisse Menge Talg, der sich beim Erkalten abscheidet, und Cholesterin enthält. Es ist röthlich-gelb, dickflüssig, von mildem Geruch und Geschmack. Es enthält keinen Schwefel, die Schwärzung des mit Eiern in Berührung gewesenen Silbers rührt nicht von dem Eieröle, sondern dem schwefelhaltigen Albumin her.

B. Glyceride der Leinölsäure oder ähnlicher Säuren. Trocknende Oele.

Eigenschaften der trocknenden Oele. Die trocknenden Oele unterscheiden sich dadurch von den vorhergehenden, daß sie bei Zutritt der Luft allmälig in feste Körper verwandelt werden und daß sie nicht in Berührung mit Untersalpetersäure oder salpetersaurem Quecksilberoxydul erstarren. Ihre wichtigste Anwendung ist die zur Anfertigung der Firnisse und der Malerfarben, sie eignen sich hierzu um so besser, je schneller sie erhärten. Ihre trocknenden Eigenschaften lassen sich bedeutend steigern, indem man sie mit 7 bis 8 Proc. ihres Gewichts Bleioxyd — Glätte — erhitzt, welches zum größten Theil von dem Oele gelöst wird. Die Erwärmung wird so lange fortgesetzt, bis das Oel eine röthliche Farbe annimmt. Derselbe Einfluß wird durch Manganoxyd, Zinkoxyd, Zinkvitriol und Magnesia ausgeübt. Nach Chevreul ist das gewöhnlich übliche Verfahren, nach welchem man die Oele lange Zeit sehr stark erhitzt, durchaus nicht rationell, nach ihm braucht man Leinöl mit einem Zusatz von 10 Proc. Braunstein nur einige Zeit bis 60° zu erwärmen, um ein gutes Siccativ zu erhalten. Nach Liebig wird das schnellere Erhärten der so behandelten Oele dadurch bedingt, daß die schleimigen und eiweißartigen Stoffe theils durch das Bleioxyd abgeschieden, theils durch die vermehrte Berührung mit der Luft zerstört werden. Nach Dumas soll das Austrocknen der Oele durch die Gegenwart löslicher fettsaurer Bleisalze bedingt werden. Aus den Versuchen Saussure's geht hervor, daß im frischen Oele irgend ein Stoff enthalten sein müsse,

welcher die Absorption des Sauerstoffs verzögert, daß der Sauerstoff aber sofort aufgenommen wird, sobald dieser Körper durch irgend welchen Einfluß seine Wirkung auf das Oel verliert. Es scheint demnach, daß durch das Erhitzen namentlich der fremde Stoff entfernt wird und daß der Firniß nur ein von diesem befreites Oel ist. Von dieser Annahme ausgehend, schlug Liebig vor, die schleimigen Bestandtheile des Oels durch eine Präcipitation bei gewöhnlicher Temperatur abzuscheiden. Nach ihm schüttelt man das Oel einige Zeit mit einer Mischung von Wasser, Bleiglätte und basisch-essigsaurem Bleioxyd und erhält so, ohne Anwendung von Wärme, ein weniger gefärbtes und schnell trocknendes Oel. Das basisch-essigsaure Bleioxyd stellt man auf folgende Weise dar:

1 Th. Bleizucker wird in 5 Th. Wasser gelöst und 1 Th. fein gemahlene Glätte hinzugefügt. Man erwärmt das Ganze gelinde so lange, bis die rothe Farbe der Glätte verschwunden ist. Die klare Lösung des basisch-essigsauren Bleioxyds — Bleiessig — wird dann abgegossen, mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt und zu 20 Th. Leinöl gefügt, welches vorher mit 1 Th. fein gepulverter Glätte angerieben war. Die Mischung wird einige Male in Zwischenräumen von einigen Stunden umgeschüttelt, die Unreinigkeiten werden dann mit dem Wasser zu Boden sinken. Das Oel braucht nur, um es vollkommen zu klären, filtrirt zu werden, um es so in einen Firniß zu verwandeln, der schon in 24 Stunden völlig trocken wird. Das Oel hält eine geringe Menge (4 bis 5 Proc.) Bleioxyd in Lösung, diese Beimischung wirkt indessen nicht schädlich, sondern im Gegentheil nützlich und verbessernd auf den Firniß. Sollte dieser Bleigehalt aber auf irgend eine Weise störend auf die Anwendung des Firniß wirken, so kann man ihn leicht durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernen. Die Lösung des zur Reinigung verwandten essigsauren Bleioxyds, welches sich unter der Oelschicht ansammelt, kann wieder in Bleiessig verwandelt werden, indem man sie mit Glätte digerirt.

Der zur Darstellung der Druckerschwärze bestimmte Firniß wird dargestellt, indem man trocknende Oele in irdenen oder eisernen Kesseln stark erhitzt. Nachdem dieses hinreichend lange geschehen, öffnet man den Deckel des Kessels und läßt die Oeldämpfe sich entzünden. Nachdem das Oel eine halbe Stunde gebrannt hat, verlöscht man die Flamme, indem man den Deckel auflegt, und kocht noch so lange, bis es die hinreichende Consistenz erhält und rasch trocknet. Die Entzündung, auf die früher viel Gewicht gelegt wurde, ist indeß nicht durchaus erforderlich, man kann aus ungebranntem Oel einen eben so schönen Firniß darstellen, wie aus gebranntem. Für die Bereitung der Buchdruckerschwärze ist nur eine hinreichende Consistenz erforderlich, damit die Farbe nicht durch das Papier dringe. Diese erreicht man durch so lange fortgesetztes Kochen, bis eine Probe des erkalteten Oels zolllange Fäden zieht.

In folgender Tabelle sind die wichtigsten trocknenden Oele mit den Namen der Pflanzen, aus denen sie gewonnen werden, verzeichnet:

Trocknende Oele.

Leinöl	Linum usitatissimum.
Nußöl	Corylus avellana und Juglans regia.
Mohnöl	Papaver somniferum.
Hanföl	Cannabis sativa.
Ricinusöl	Ricinus communis.
Traubenkernöl	Vitis vinifera.
Kürbisöl	Cucurbita pepo et melapepo.
Sonnenblumenöl	Helianthus annuus.
Tabacksamenöl	Nicotiana tabacum.
Nachtviolenöl	Hesperis matronalis.
Leindotteröl	Myagrum sativum.
Wauöl	Reseda luteola.
Kressensamenöl	Lepidium sativum.
Nachtschattenöl	Atropa belladonna.
Rothtannenöl	Pinus abies.

Leinöl. Dieses, das wichtigste der trocknenden Oele, wird durch Pressung der Flachssamen (Linum usitatissimum) gewonnen. Die in ganz Europa cultivirte Pflanze ist zu bekannt, um einer Beschreibung zu bedürfen. Der Samen, gewöhlich Leinsamen oder Leinsaat genannt, ist klein, oval, glänzend, nach einer Seite zugespitzt. Aeußerlich haben sie eine glänzend braune Farbe, die inneren Theile des Samens sind gelblich weiß. Sie haben einen zugleich fettigen und schleimigen Geschmack. Der innere Theil der Samen ist am reichsten an Oel, die äußeren Schichten sind reich an Schleimstoffen.

Beim kalten Pressen gewinnt man 21 bis 22 Proc. Oel, beim heißen Pressen und namentlich wenn der Druck lange genug unterhalten wird, kann man die Ausbeute auf 28 Proc. steigern. Für die feinsten Oele wendet man nur kalte Pressung an; bei einer durch Dampf erzeugten, 90° nicht übersteigenden Temperatur kann man jedoch noch ein sehr gutes Oel erzeugen. Zur Abscheidung des Pflanzeneiweiß und der schleimigen Stoffe pflegt man den Samen vor dem Pressen entweder auf freiem Feuer oder durch Dampf zu erhitzen. Die beim Pressen bleibenden Rückstände, die Oelkuchen, bilden einen wichtigen Handelsartikel, da sie im ausgedehntesten Maßstabe als Viehfutter gebraucht werden; sie werden vom Vieh sowohl trocken mit Rüben zusammen, oder mit Wasser angerührt mit Begierde gefressen. Beim Ankauf derselben hat man sich vor Verfälschung zu hüten, da sie häufig mit nicht geringen Mengen Sand und anderen unnahrhaften Stoffen versetzt sind. Die gepulverten Oelkuchen, das Leinsamenmehl, werden vielfach zu Umschlägen in der Heilkunde, zur Anfertigung von Kitten u. A. gebraucht.

Das kaltgeschlagene Oel ist goldgelb, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack, das warmgeschlagene ist dunkler, bernstein- bis bräunlich-gelb, sein Geschmack und Geruch sind stärker wie die des anderen. Sein specifisches Gewicht ist, nach Schübler, bei 15° = 0,9347; bei 15° ist es 9,7, bei 7,5° 11,5 Mal dickflüssiger als Wasser; bei — 16° verdickt es sich merklich, bei zunehmender Kälte wird es blaß und trübe und erstarrt bei — 27° zu einer festen gelben Masse. In Betreff der Brennbarkeit ist es von mittlerer Güte, es setzt ziemlich viel Ruß ab und brennt langsamer als Raps- und andere Oele.

Das Leinöl läßt sich durch Eisenvitriol unter Mit-

wirkung des Sonnenlichts vollkommen bleichen. Eine Lösung von 2 Pfd. Eisenvitriol in $2\frac{1}{2}$ Pfd. Wasser wird in eine 2 Pfd. Leinöl haltende Flasche gegossen, welche unter häufigem Umschütteln einige Wochen lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Das Oel wird dadurch bedeutend dünnflüssiger und farblos; vom Wasser, auf welchem es schwimmt, läßt es sich mittelst eines Hebers trennen.

Die Hauptverwendung des Leinöls ist zur Bereitung von Oelfarben und Firnissen. Seine trocknenden Eigenschaften werden, wie oben bemerkt, bedeutend durch Behandlung mit Bleioxyd oder Braunstein erhöht. Man gebraucht es auch zur Darstellung der Druckerschwärze, als Zusatz zu manchen Kitten und zu manchen anderen Zwecken. Zur Bereitung farbloser Firnisse und für solche Arbeiten, wo eine Beimischung des gelben Farbstoffs hinderlich ist, bleicht man das Oel auf die oben beschriebene Weise. In Bleiweißfabriken reinigt man das zur Bereitung der weißen Oelfarbe dienende Leinöl durch Behandlung mit Schwefelsäure, man pflegt dort die Säure nicht durch sehr sorgfältiges Auswaschen vollständig zu entfernen, da ein geringer Gehalt an Schwefelsäure das Gelbwerden der Farbe verhindern soll. Folgende Methode soll sich vorzüglich eignen, um das zu Firniß zu verwendende Leinöl zu bleichen. Das Leinöl wird mit so viel trocknem schwefelsaurem Bleioxyd angerieben, daß es damit eine milchige Mischung bildet; unter häufigem Umrühren setzt man diese eine Woche lang dem Sonnenlicht aus und wird dann über der am Boden abgelagerten Schicht des Bleisalzes eine feste Haut von abgeschiedenen fremden Stoffen finden, von der man das Oel klar abgießen kann. Das schwefelsaure Bleioxyd kann wiederholt zu demselben Zweck gebraucht werden. Dieser Firniß eignet sich namentlich in solchen Fällen, wo die Gegenwart eines im Oele gelösten Bleisalzes schädlich wirken könnte, — wie z. B. mit Lackfarben, mit Schwefelcadmium und anderen Schwefel enthaltenden Farbstoffen.

Verwahrt man Leinöl lange in einer halbgefüllten Flasche, so wird es dickflüssiger und trocknet nicht mehr so gut wie früher. Durch diese Behandlung erhält es jedoch die Eigenschaft, sich leichter in Weingeist zu lösen, und wird so zu mehreren Weingeistfirnissen gefügt, um deren Sprödigkeit zu verringern.

Die unter dem Namen Oelkautschuk bekannte Substanz wird folgendermaßen bereitet. Leinöl wird wie bei der Bereitung der Druckerschwärze längere Zeit lang einer hohen Temperatur ausgesetzt, wodurch es sich in eine dunkle, zähe Masse verwandelt. Bei Anwendung von ungefähr 20 Pfd. Leinöl ist dazu ein wenigstens vierundzwanzigstündiges Aufwallen erforderlich. Kocht man diese Substanz einige Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure, so wird sie plastisch und erhärtet in Berührung mit der Luft; beim Eintauchen in heißes Wasser wird sie wieder weich und erstarrt beim Erkalten von Neuem zu einer kautschukähnlichen Substanz. Sie ist löslich in Terpentinöl, in Schwefelkohlenstoff und kaustischen Alkalien, wird auf Zusatz von Säure aber aus letzterer Lösung wieder unverändert gefällt. Außer dem Leinöl liefern auch andere trocknende Oele diesen Körper, indeß nicht in so großer Menge wie das Leinöl.

Das Leinöl wird manchmal mit verschiedenen Harzen verfälscht, man erkennt dieses daran, daß man das Oel mit Alkohol schüttelt, die Lösung abgießt und sie mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, wodurch bei Anwesenheit von Harzen ein weißer Niederschlag entsteht.

Wallnußöl. Dieses Oel wird aus den Wallnüssen, den Früchten der Juglans regia, gewonnen. Die Nüsse werden von ihren beiden äußeren Schalen befreit und in Säcken entweder kalt oder warm gepreßt. Das warm gepreßte Oel ist gewöhnlich stark gefärbt und hat einen eigenthümlichen Geschmack und Geruch. Den letzteren nimmt man namentlich beim Verbrennen wahr. Das kaltgeschlagene Oel ist gelblich-grün oder fast farblos, es hat einen angenehmen Geruch und Geschmack. Das grünliche Oel verliert seine Farbe nach kurzer Zeit. Das specifische Gewicht des kaltgeschlagenen Oels ist, nach Schübler, bei $15^0 = 0{,}926$, das des warmgeschlagenen 0,9268; bei 15^0 ist es 9,7 Mal, bei $7{,}5^0$ 11,8 Mal dickflüssiger als Wasser; es gefriert erst bei strenger Kälte, bei — 15^0 ist es noch völlig klar und flüssig, bei — 17 bis 18^0 verdickt es sich, wird weißlich trübe und erstarrt bei steigender Kälte nach und nach bei — 27 bis 28^0 zu einer weißen festen Masse.

Das Wallnußöl wird namentlich zum Malen und Firnissen gebraucht und ist wegen seiner fast vollständigen Farblosigkeit namentlich für zarte weiße Farben gesucht. Im frischen Zustande gebraucht man es zum Speisen, sobald es ranzig wird, wirkt es als Purgativ.

Mohnöl. Die Samen des Mohns, Papaver somniferum, liefern beim Auspressen dieses Oel. Die Mohnpflanze wächst wild in vielen Gegenden Europas. In Aegypten, Kleinasien, Hindostan, Persien baut man den Mohn vielfach, um aus seinem Milchsaft das Opium zu bereiten; in Europa cultivirt man den Mohn wegen des Oelgehalts seines Samens. Die Ausbeute beträgt 47 bis 50 Proc. Es ist blaßgelb gefärbt, von schwachem, angenehmem Geruch und Geschmack. Das specifische Gewicht des kaltgeschlagenen Oels ist bei $15^0 = 0{,}9243$, das des warmgeschlagenen 0,9249. An der Luft trocknet es nur langsam und bleibt an der Oberfläche etwas schmierig, so daß er nur nach dem Kochen mit Glätte zum Malen verwandt werden kann. In Betreff der Flüssigkeit scheint es gerade in der Mitte zwischen den meisten übrigen Oelen zu stehen, bei 15^0 ist es 13,6 Mal, bei $7{,}5^0$ 18,3 Mal dickflüssiger als Wasser. Es gefriert schwer, bei — 15^0 ist es noch klar und flüssig, es erstarrt erst bei — 20^0 zu einer dicken weißen Masse. Es brennt langsamer als die meisten übrigen Oele. Es ist in ungefähr 25 Th. kaltem und 6 Th. heißem Alkohol löslich. Man gebraucht es vielfach als Speiseöl zum Ersatz des Olivenöls, das letztere wird häufig damit verfälscht.

Hanföl. Es wird aus den Samen des Hanfs, Cannabis sativa, dargestellt. Die Samen sind glänzend, grünlich-grau gefärbt und sehen kleinen Nüssen ähnlich; sie werden außer zur Oelgewinnung zum Füttern mancher Vögel benutzt. Das Hanföl wird in Rußland in großen Quantitäten dargestellt und dort viel-

fach zum Brennen benutzt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 25 Proc. Das Oel ist frisch bereitet grünlichgelb, wird aber bald braungelb, es riecht etwas nach Hanf, hat einen milden, dem Hanfsamen ähnlichen Nebengeschmack. Sein specifisches Gewicht ist bei 15° = 0,9276; es ist sehr dünnflüssig, bei 15° ist es 9,6 Mal, bei 7,5° 11,6 Mal dickflüssiger als Wasser; bei — 11° ist es noch völlig flüssig, bei — 15 bis 16° fängt es an sich zu verdicken, bei — 27 bis 28° erstarrt es zu einer bräunlich-gelben, festen Masse. Es brennt schneller als die meisten übrigen Oelarten. Es löst sich leicht in heißem Alkohol und in 30 Theilen kaltem. Außer zum Brennen gebraucht man es zum Malen und zur Bereitung einer weichen Seife.

Ricinusöl. Dieses Oel wird aus den Samen des Ricinus communis gewonnen. Zu seiner Bereitung sind verschiedene Methoden empfohlen worden. Die kalte Pressung ist zwar bei einem so dickflüssigen Oel schwierig, sie liefert aber ein weit feineres Oel, als wenn die Pressung durch Wärme unterstützt wird. Vor dem Pressen müssen die Früchte von ihrer äußeren Hülle befreit werden, sie liefern ein fast farbloses, nur sehr schwach gelblich gefärbtes Oel. Nach vielen Angaben soll das Oel durch Erhitzung einen scharfen Geschmack annehmen, indem dadurch ein Theil der Fettsäure in Freiheit gesetzt wird. Die amerikanische Pharmakopöe schreibt dagegen vor, das Oel vor dem Gebrauch zu erwärmen, um dadurch einen eigenthümlichen scharfen Stoff zu verflüchtigen. Man pflegt danach in Amerika die Samen vor dem Pressen ziemlich stark zu erhitzen, ohne aber bis zur Zersetzung zu erwärmen. Der Samen wird dann in einer Schraubenpresse einem möglichst starken Druck ausgesetzt. Es fließt dabei eine weiße ölige Flüssigkeit aus, welche man mit einer großen Quantität Wasser in eisernen Kesseln zum Sieden erhitzt und wobei man die Unreinigkeiten in dem Maße, wie sie an die Oberfläche steigen, abschöpft. Das coagulirte Eiweiß bildet dabei eine Schicht zwischen dem Oel und dem Wasser, Zucker, Gummi und andere Stoffe bleiben im Wasser gelöst. Das klare Oel wird mit einem Heber abgezogen und mit einer geringen Menge Wasser nochmals erhitzt, bis alles Wasser verdampft ist und bis das Oel beim Erkalten klar bleibt. Die letzte Operation dient zur Klärung des Oels und zur Vertreibung scharfer flüchtiger Stoffe, deren Quantität sicher durch das Rösten eher erhöht wie verringert wird. In Amerika bereitet man auch kaltgepreßtes Oel, welches dann durch Ruhe und Decantation geklärt wird. Dies Verfahren wird dort aber weit seltener befolgt als das erste.

In England preßt man das Ricinusöl mit einer hydraulischen Presse, die in einem künstlich erwärmten Raum aufgestellt ist, ohne die Samen vorher zu erwärmen. Das Oel wird durch Ruhe und Filtration geklärt und durch Sonnenlicht gebleicht.

In Calcutta werden die Früchte von Frauen geschält, die Samen werden zwischen Walzen zerquetscht, dann zwischen leinenen Tüchern in einer hydraulischen oder Schraubenpresse ausgepreßt. Das Oel wird mit Wasser in einem zinnernen Kessel bis 100° erwärmt, wobei das Eiweiß gerinnt und als Schaum an die Oberfläche steigt. Das Oel wird durch Flanell filtrirt und in viereckigen Blechkasten versandt.

Nach Figuier soll man die zerquetschten Samen pressen. Das Oel ist in Alkohol löslich und wird daher durch diesen leicht und vollständig ausgezogen, da dadurch seine Flüssigkeit erhöht wird. Den Alkohol gewinnt man durch Destillation wieder. Der Rückstand wird dann mit Wasser vermischt und bis zum Sieden des Wassers erhitzt. Das Oel wird mit einem Heber abgenommen und nochmals erwärmt, um es zu trocknen.

Das rohe importirte Oel muß vor dem Gebrauch filtrirt und durch die Sonne gebleicht werden. In England hat man zu diesem Zweck im obersten Stockwerk der Magazine einen Raum, in welchem man das Oel der vollen Wirkung der Sonnenstrahlen aussetzt. Das ostindische Ricinusöl kommt in größter Quantität in den Handel, es ist mit Ausnahme des in Europa kaltgeschlagenen Oels die beste Qualität. Von Amerika wird wenig Ricinusöl nach Europa gebracht, es hat einen weniger scharfen Geschmack wie das ostindische, man verwirft diese Sorte aber, weil sie bei niedriger Temperatur leicht gefriert und eine weiße feste Substanz absetzt.

Das völlig reine Ricinusöl ist ein dickes, fast zähflüssiges Fluidum, von etwas unangenehmem Geruch und mildem, süßem Geschmack, auf den nur ein wenig scharfer Nachgeschmack folgt. Das im Handel vorkommende Oel hat jedoch häufig eine grünliche, manchmal eine bräunliche Farbe und scharfen brennenden Geschmack. In absolutem Alkohol ist es in allen Verhältnissen löslich und unterscheidet sich dadurch von allen übrigen fetten Oelen. Es wird leicht ranzig und verwandelt sich an der Luft in eine klebrige Masse, die nur langsam eintrocknet. Es bildet in dieser Beziehung den Uebergang von den trocknenden zu den nichttrocknenden Oelen. Nach Schübler ist sein specifisches Gewicht bei 15° = 0,9611; es ist 10 Mal dickflüssiger als Olivenöl, bei 15° 203 Mal, bei 7,5° 277 Mal dickflüssiger als Wasser; zwischen — 16 und 17° wird es fest.

Das Ricinusöl wird vielfach mit anderen Oelen, namentlich mit Schmalzöl verfälscht. Um diesen Betrug zu erkennen, soll man nach den meisten Pharmakopöen das Oel mit Weingeist schütteln, worin es völlig löslich sein muß. Nach Muspratt hat diese Probe aber keinen praktischen Werth, denn die Löslichkeit anderer Oele soll bedeutend erhöht werden, wenn sie dem Ricinusöl beigemengt sind; ein Ricinusöl, welches $\frac{1}{3}$ seines Volums fremder Oele enthält, soll sich noch völlig in seinem gleichen Volum Weingeist lösen. Eine weit gefährlichere Verfälschung, welche ebenfalls vorkommen soll, ist die mit Crotonöl, welches die laxirende Wirkung des Oels erhöht; für diese Substanz giebt es leider kein sicheres Erkennungsmittel.

Das Ricinusöl wird namentlich in der Medicin gebraucht, es wirkt als gelindes Purgirmittel. Es verursacht häufig Uebelkeit, manchmal sogar Erbrechen, dieses rührt aber wahrscheinlich mehr von seinem unangenehmen Geruch, als von wirklich brechenerregenden Bestandtheilen her. Das durch Kochen gewonnene Oel ist dunkler, schärfer und leichter dem Ranzigwerden aus-

gesetzt, als das kaltgepreßte Oel und wirkt ohne Zweifel energischer wie dieses. Das Bleichen des Oels, wodurch es allerdings von Farbe und Geschmack befreit wird, schadet ihm ohne Zweifel und macht es häufig sogar wirkungslos; man sollte daher in der Medicin nur das strohgelb gefärbte und nicht ganz geschmack- und geruchlose Oel anwenden.

Traubenkernöl. Aus den Kernen der Weintrauben gewinnt man in manchen Gegenden durch Pressen das Oel. Da jährlich eine große Masse der Kerne gewonnen wird, ohne irgendwie benutzt zu werden, so sollte man diese mehr, als es bis jetzt geschieht, zugute machen, indem man ihnen den Oelgehalt entzöge. Die Weintrester können nach der Entfernung der Kerne noch ebensogut wie sonst zur Essigbereitung dienen. Die Ausbeute an Oel variirt sehr nach dem Klima und dem Wetter während des Wachsthums der Trauben; in südlichen Gegenden nimmt man als Durchschnitt 10 bis 11 Proc. an. Das Oel hat frisch eine hellgelbe Farbe, die nach und nach ins Bräunliche übergeht. Es ist fast geruchlos und schmeckt so milde, daß es als Speiseöl verwandt wird. An der Luft bleibt es lange schmierig, trocknet aber endlich ein. Sein specifisches Gewicht ist bei 15° = 0,9202; bei 15° ist es 11 Mal, bei 7,5° 14,2 Mal dickflüssiger als Wasser; bei — 15° verdickt es sich sehr, zwischen — 16 und 17° erstarrt es zu einer bräunlichen, butterartigen Masse. Es brennt sehr langsam.

C. **Glyceride der Physetölsäure oder ähnlicher Säuren. Fischöle** oder **Thrane.** Manche Fische, namentlich die Cetaceen, liefern ein fettes Oel oder Thran, welches nach der Art des Fisches näher benannt wird. Die sämmtlichen Thrane enthalten gewisse thierische Substanzen, welche sie als Brennöle fast unbrauchbar machen, die aber dem Seifensieder nicht schaden. Man gewinnt sie durch Schmelzen des Specks. Das flüssige Oel wird durch einströmenden Dampf erhitzt und dann durch Ruhe geklärt.

Wallfischthran. Wird durch Auslassen des Wallfischspecks von Balaena misticetus gewonnen. Der Wallfischfang bildet einen bedeutenden Geschäftszweig und beschäftigt jährlich eine große Anzahl von Schiffen von allen Seehäfen. Der Wallfisch wurde in früherer Zeit namentlich an den Küsten von Grönland gefangen, in den letzten Jahren war aber der ergiebigste Fang in der Davisstraße und im Innern der Baffinsbai. Die Wallfischfänger benutzen von dem Thiere nur das sogenannte Fischbein und die Speckseiten, welche sie ausschneiden und in Fässern verpackt nach den Seehäfen bringen. Während des Transports gehen die thierischen Substanzen in Fäulniß über, wodurch das Auslassen des Fettes allerdings erleichtert wird, wodurch aber auch ein eigenthümlicher Stoff, das Phonicin, gebildet wird, der den widerwärtigen Geruch der Thranarten verursacht. Das Zellgewebe des Specks wird dadurch so zerstört, daß der Thran von selbst abfließt, wenn man das Fett in Fässer mit Siebböden bringt. Der Thran wird dann durch Dampf auf 100° erwärmt, damit sich die Unreinigkeiten leichter abscheiden können, und nach einiger Zeit das klare Oel vom Bodensatz abgegossen.

Der Thran enthält keine eiweißartigen Stoffe, wie die Pflanzenöle, sondern thierischen Leim und außerdem flüchtige stinkende Stoffe. In manchen Thransiedereien gebraucht man zum Klären eine Lösung von Gerbstoff, Eichenrindenbecoct, Galläpfel, wodurch der Leim in unlöslichen Flocken abgeschieden wird; andere wenden Metallsalze, Bleizucker, Kupfervitriol an, die auf ähnliche Weise wirken. Die riechenden Stoffe lassen sich leicht durch Chlorkalk zerstören.

Die Farbe des Wallfischthrans variirt von Hellgelb (Blond) bis Dunkelbraun oder Schwarz, je nach der auf die Bereitung verwandten Sorgfalt. Sein specifisches Gewicht bei 18° ist 0,927. Beim Gefrierpunkt des Wassers scheidet er Stearin ab; das zurückbleibende flüssige Oel ist in weniger als seinem gleichen Gewicht siedendem Alkohol löslich, das Stearin löst sich in seinem doppelten Gewicht heißem Alkohol. Bei Erkalten setzen sich aus der weingeistigen Lösung zuerst weiße glänzende Krystalle ab, später folgen gelbgefärbte Krystalle und endlich bleibt eine dicke braune Flüssigkeit zurück.

Robbenthran. Der Robbenthran liefert den bedeutendsten Handelsartikel Neufundlands, es werden dort jährlich 7- bis 800,000 Stück dieser Thiere gefangen. Nachdem die Thiere ans Ufer gebracht und an die Thranfabriken abgeliefert sind, zieht man zuerst die Felle ab, welche besonders benutzt werden, und schneidet dann den Speck so rein wie möglich aus, um daraus den Thran zu gewinnen. Dieses geschieht in einem großen Behälter, dessen Boden von starken Dielen gefertigt ist und dessen Seitenwände aus dicht neben einander stehenden hölzernen Stangen bestehen, durch deren Zwischenräume das Fett, sobald es flüssig wird, abfließt. Der Boden dieses Behälters ist 20 bis 30 Fuß lang und breit, die Seitenwände sind 25 Fuß hoch. Unter demselben ist ein hölzernes, etwas größeres, aber nur 3 Fuß hohes Reservoir befindlich, dessen Fugen auf das Sorgfältigste gedichtet sind. Es dient zur Aufnahme des ausfließenden Oels. Um jeden durch Undichtwerden des Bodens herbeigeführten Verlust zu vermeiden, ist der Boden mit Wasser bedeckt, damit dieses eher wie der darauf schwimmende Thran ausfließe; außerdem dient das Wasser zugleich, um das Fett zu waschen und von Blut u. s. w. zu befreien. Sobald der Behälter bis zu einer gewissen Höhe gefüllt ist, wird der Thran durch den Druck der darüber liegenden Massen aus den unteren ausgepreßt und tropft in das Reservoir. Nachdem sich eine größere Quantität darin gesammelt hat, zieht man diese ab und bringt sie in den Handel. Dieses freiwillige Ausfließen dauert 2 bis 3 Monate und liefert die beste Qualität oder den blassen Thran, von dem man 50 bis 70 Proc. der Gesammtmenge erhält. In dem Maße, wie die Fäulniß fortschreitet, wird der Thran zuerst strohgelb und bei zunehmender Wärme wird die Farbe immer dunkler, bis zuletzt dunkelbrauner Thran

abfließt. Nach und nach hört auch dieses auf, die ganze stinkend faule Masse wird dann umgewandt. Zu diesem Zweck ist der Behälter durch ähnliche Pfähle, wie bei der Construction der Seitenwände verwandt sind, in neun Räume getheilt. Den Inhalt des ersten Raums vertheilt man dann über die acht übrigen und schaufelt dann die Masse aus einem Raum in den anderen. Hierdurch wird eine fernere Quantität Thran gewonnen. Der zuletzt verbleibende Rückstand wird in großen eisernen Kesseln mit Wasser ausgekocht, wobei der Thran an die Oberfläche steigt. In denselben Kesseln werden die fetthaltigen Fleischtheile, Hautabfälle und überhaupt alle Theile ausgekocht, welche nicht Fett genug enthalten, um es freiwillig ausfließen zu lassen. Das so gewonnene Fett wird unter dem Namen gekochter Thran in den Handel gebracht. Die Fleischrückstände liefern einen vortrefflichen Dünger, der von dortigen Landwirthen gern gekauft wird; in den letzten Jahren hat sich dort sogar eine französische Gesellschaft gebildet, um daraus einen festen, transportabeln Dünger zu bereiten, der nach Europa gebracht wird.

Der Robbenthran wird vielfach als Brennöl benutzt, wozu er sich gut eignet; zur Seifenbereitung verwendet man ihn bis jetzt nur sehr wenig wegen des höchst unangenehmen Geruchs, welchen er der Seife ertheilt.

Delphinthran. Dieser Thran, welchen der Delphin, Meerschwein, Tummler, Delphinus phocena, liefert, ist dem Wallfischthran ähnlich. Er ist dünnflüssig und hat eine gelbe Farbe. Im frischen Zustande hat er Fischgeruch, beim Aussetzen an die Luft wird er fast geruchlos. Er nimmt dadurch aber eine saure Reaction an. Er ist in ungefähr 5 Th. kochendem Weingeist löslich, beim Erkalten scheidet sich ein Theil der festen Fette wieder ab. Beim Verseifen liefert er außer den in allen Fetten enthaltenen Säuren auch Phocensäure.

Haifischthran. Dieser Thran wird aus der Leber des Pferdehais oder Sonnenfisches, Squalus maximus, gewonnen. Die Ausbeute, welche ein einziges Thier liefert, beträgt 1000 bis 1100 Pfd. Er ist hellgelb, specifisches Gewicht 0,870 bis 0,876. Er ist mithin das leichteste aller fetten Oele; er bleibt mehrere Grade unter dem Gefrierpunkt des Wasses flüssig. Er brennt mit heller Flamme, ohne den Docht zu verkohlen.

Leberthran. Er wird aus der Leber des Kabeljau, Gadus morrhua, des Langfisches, Lotus molva, und einiger anderer ähnlicher Fischarten dargestellt. In Neufundland verfährt man dabei folgendermaßen: Man nimmt ein in der Mitte durchschnittenes Faß, bohrt am Boden ein Loch in dasselbe und stampft eine Schicht grüner Zweige hinein; auf diese legt man die Lebern und setzt das Ganze der Sonne aus. In dem Maße, wie die Lebern verfaulen, fließt das Oel aus, bei der Filtration durch die Zweige wird es mehr oder weniger geklärt und wird in einem unter dem Zapfloch befindlichen Gefäße aufgefangen. Nach de Jongh packt man in Norwegen die Lebern der Fische, unmittelbar nachdem sie ausgeschnitten sind, in Bottiche und läßt sie darin bis zum Ende der Fischzeit liegen. Das klare Oel wird abgegossen und kommt als blonder Leberthran in den Handel. Der Rückstand liefert beim Erhitzen ein dunkleres Oel. Der feinste englische Leberthran wird nach Garrod durch warmes Pressen der ganz frischen Lebern gewonnen. Die Lebern werden dazu täglich frisch gesammelt, so daß sie durchaus keine Spuren von Fäulniß zeigen, sie werden dann sorgfältig untersucht, um alles anhängende Blut und sonstige Unreinigkeiten zu entfernen und um schlechte Theile auszusondern; sie werden darauf in Stücke geschnitten und einer 80° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, bis aller Thran abgeflossen ist. Dieser wird filtrirt und bis 10° abgekühlt, wobei sich schon ein Theil des festen Fettes absetzt. Durch nochmalige Filtration trennt man die flüssigen von den festen Fetten und zieht den so gereinigten Thran in sorgfältig zu verkorkende Flaschen. Nach einem anderen Verfahren erhitzt man die gereinigten Lebern mit Wasser auf 80° so lange, bis alles Fett ausgeflossen ist. Man erhält dadurch einen fast farblosen Thran von mildem Geschmack, der von der Oberfläche des heißen Wassers abgenommen und durch Flanell filtrirt wird. Zur Abscheidung der festen Fette läßt man ihn erstarren und filtrirt den flüssigen Theil davon ab.

Im Handel finden sich drei verschiedene Varietäten des Leberthrans, man bezeichnet sie mit blond, hellbraun und dunkelbraun. Die erste Sorte wird aus den Lebern erhalten, ehe sie in Fäulniß übergegangen sind; die beiden letzten während der Fäulniß oder durch Auskochen den Rückstandes. Von den verschiedenen Sorten ist jedenfalls die fast farblose, aus ganz frischen Lebern dargestellte vorzuziehen, da sie das Fett der Leber im reinsten Zustande enthält, ohne daß dieses mit Fäulnißproducten vermengt ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß dieses reinste Oel auch am leichtesten von schwachen Magen ertragen wird.

Der Leberthran enthält stets Jod und diesem schreibt man zum Theil seine außerordentlich günstigen Wirkungen bei scrophulösen Krankheiten zu.

Spermacetiöl. Es ist im Kopfe des Pottfisches enthalten. Der Pottfisch, Physeter macrocephalus, ist wegen seines außerordentlich großen, fast viereckigen Kopfes, der von vorn fast wie abgeschnitten erscheint, eigenthümlich. Man macht auf dieses Thier namentlich wegen des Oels und des damit zugleich vorkommenden Wallraths Jagd. Das Oel findet sich in verschiedenen Theilen des Körpers, namentlich aber im Kopfe. Es ist darin in einer großen Höhlung enthalten, die vor dem eigentlichen Schädel und von diesem ganz getrennt liegt. Das Oel ist darin ebenso wie das Fett aller übrigen Thiere in kleinen Zellen oder Zellgeweben eingeschlossen; aber außer den Zellen gehen häutige Scheidewände durch die ganze Höhlung, um der großen Masse des flüssigen Fettes als Stützpunkt zu dienen. Man läßt das Oel durch eine an der Seite der Nasenlöcher eingeschlagene Oeffnung ab und fängt es in Eimern auf. Zwischen der das Oel enthaltenden Höhlung und den Nasenlöchern liegt eine dichte Masse eines ebenfalls fettreichen Zellgewebes.

Das Fett fängt, sobald es ausgeflossen ist, an, sich zu trüben und scheidet eine große Menge eines festen Fettes, Wallrath, in Form krystallinischer Flittern ab, von denen das flüssige Fett durch Auspressen getrennt wird. Zur weiteren Reinigung versetzt man es mit einer geringen Quantität Aetzkali, welches im Oel enthaltene Säuren neutralisirt und fremde Stoffe, die durch diese Säuren in Lösung gehalten wurden, präcipitirt. Das Spermacetiöl ist gelb und hat einen etwas unangenehmen Geruch; eignet sich sehr gut zum Brennen in Lampen. Es läßt sich leicht verseifen, die daraus dargestellte Seife ist vollständig löslich in Wasser.

Verfälschungen der Oele. Der außerordentlich große Verbrauch der Oele in den Künsten, Gewerben und im Haushalt macht es wünschenswerth, sichere Methoden zu besitzen, nach denen man die Vermischung einer Oelsorte mit der anderen mit Leichtigkeit nachweisen kann; dieses ist um so wichtiger, da die physikalischen Eigenschaften der Oele sich einander so ähnlich sind, daß solche betrügliche Zusätze ohne nähere Untersuchung nicht leicht erkannt werden können. Ein Gehalt von Thran in anderen animalischen oder vegetabilischen Oelen giebt sich durch eine braune oder schwarze Farbe zu erkennen, wenn man einen Strom Chlorgas durch das verdächtige Oel leitet; oder nach Calvert durch die röthliche Färbung, welche das Oel beim Kochen mit Aetznatronlauge annimmt. Zur Entdeckung einer Mischung eines trocknenden Oels mit einem nicht trocknenden lassen sich verschiedene Methoden anwenden, z. B. die von Poutet, welche in der Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls beruht, wobei die nicht trocknenden Oele Elaidin liefern; oder die von Boudet, bei der dieselbe Reaction auf Zusatz von Untersalpetersäure eintritt; oder endlich die von Maumené, nach der die nicht trocknenden Oele sich beim Vermischen mit Schwefelsäure weit stärker erhitzen als die trocknenden. Von den nicht trocknenden Oelen erstarren mit Boudet's Reagens: das Oel der süßen Mandeln, der Haselnüsse und das Rapsöl sehr rasch; von den trocknenden wird nur das Ricinusöl fest. 100 Th. der erwähnten Oele erfordern, wenn man sie mit einer Mischung von 9 Th. Salpetersäure und 1 Th. salpetriger Säure behandelt, verschieden lange Zeit zum Erstarren, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Farbe des Oels nach dem Zusatz der Säure.	Zahl der Minuten bis zur Erstarrung.
Olivenöl	grünlichblau	73
Süßmandelöl	schmutzig weiß	160
Haselnußöl	grünlichblau	103
Acajounußöl	citronengelb	40
Ricinusöl	goldgelb	603
Rapsöl	gelblichbraun	2400

Heidenreich bestimmt die Reinheit der fetten Oele auf ihre Vermischung mit billigen Oelen zuerst durch den Geruch, welcher sich beim Erwärmen in einem Porzellanschälchen zeigt. Der dabei wahrzunehmende Geruch wird einen Anhalt über die Art des Verfälschungsmittels geben, namentlich wenn man eine Probe unvermischtes Oel hiermit vergleicht; es lassen sich dadurch namentlich Thranarten, Lein- und Rüböl erkennen. Nach Perrot ist der Geruch aber nicht immer ein sicheres Kriterion, da dasselbe Oel je nach dem Ort des Wachsthums der Pflanze, durch den Einfluß des Klimas, durch die Zubereitung verschiedenen Geruch annehmen kann. Außerdem wendet Heidenreich concentrirte Schwefelsäure im Verhältniß von 1 bis 2 Proc. zum Oel an, wodurch unter Erwärmung sofort eine heftige Einwirkung eintritt, wobei verschiedene Oele verschiedene Färbungen zeigen. Man bringt zu dem Zweck einige Tropfen des Oels auf eine Glastafel, unter der ein Bogen weißes Papier liegt, und fügt zu dem Oele einen kleinen Tropfen Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1,632), wobei sofort, ohne daß man die Säure mit dem Oele durch Umrühren mischt, die charakteristische Färbung eintritt. Beim Rüböl entsteht nach kurzer Zeit ein grünlichblauer Ring in geringer Entfernung von der Säure, während man mehr im Mittelpunkt, wo die Einwirkung energischer ist, gelblichbraune Streifen beobachtet. Die Reaction auf das Oel des schwarzen Senfs ist der des Rüböls ähnlich, nur energischer. Im Thran tritt eine eigenthümliche Bewegung ein, welche im Mittelpunkt anfängt und sich allmälig nach außen fortpflanzt; zu gleicher Zeit erscheint eine röthliche Färbung, welche immer intensiver wird, bis nach 15 Minuten der Rand und nach ungefähr 2 Stunden die ganze Masse violett wird. Olivenöl wird sofort blaßgelb und nach einiger Zeit gelblichgrün. Mohn- und Mandelöl wird sofort gelbgrün, nach einiger Zeit bleibt nur ein gelblicher Hauch zurück. Im Leinöl bildet sich eine schöne dunkel bräunlich rothe Farbe, die sich allmälig in Braunschwarz verwandelt. Talgöl wird braun.

Wenn man bei dieser Probe die Flüssigkeiten durch Umrühren mehr mit einander mischt, so entstehen andere Reactionen. Perrot, der sich viel mit dieser Prüfung beschäftigte, schreibt vor, 20 Tropfen des Oels zu nehmen und diese statt auf eine Glasplatte in eine Porzellanschale zu bringen. Außer der Schwefelsäure wendet er auch eine gesättigte Lösung von rothem chromsaurem Kali in Schwefelsäure an. Auf 20 Tropfen Oel kommt 1 Tropfen der Säuren. Bei der Anwendung dieses Verfahrens ist es immer erforderlich, sich durch einen Gegenversuch mit reinen Oelen von der Richtigkeit seines Schlusses zu überzeugen. Die Reactionen verschiedener Oele auf die beiden Reagentien sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Salpetersäure.		Lösung von rothem chromsaurem Kali in Schwefelsäure.
	Ohne Umrühren.	Durch Umrühren vermischt.	
Talgöl	Röthliche Flocken mit röthlichen Streifen.	Röthlichbraun.	Röthlichbraun.
Mandelöl	Grüngelb mit orangegelben Flocken.	Schmutzig grün.	Kleine gelbliche Klumpen.
Thranöl	Kleine braune Klumpen auf braunem Grunde.	Weinfarbig.	Kleine braunrothe Klumpen auf rothem Grunde.
Hanföl	Kleine röthliche Klumpen auf gelbem Grunde.	Grünlichbraun.	Kleine gelbe Klumpen auf grünem Grunde.
Rüböl	Kaum bemerkbare Flocken oder schwach grüne Färbung.	Grün.	Kleine gelbe Klumpen auf grünem Grunde.
Leberthran	Dunkelroth.	Dunkelroth.	Dunkelroth.
Leinöl	Röthlichbraun.	Gefleckt auf grauem oder grünem Grunde.	Kleine braune Klumpen auf fast farblosem oder schwach grünlichem Grunde.
Oel der Madia sativa	Schwach röthlichbraun unter einem grauen Häutchen.	Olivengrün.	Kleine hellbraune Klumpen auf fast farblosem oder schwach grünlichem Grunde.
Nußöl	Gelblichbraun.	Dunkelbraun gefleckt.	Kleine braune Klumpen.
Olivenöl	Gelb oder orangegelb.	Schmutzig braun.	Braun.
Mohnöl	Gelb oder grünlichgelbe Flocken.	Olivenfarbig oder hellgrün.	Kleine gelbe Klumpen auf hellgelbem oder farblosem Grunde.
Klauenöl	Gelbe Flocken.	Schmutzig braun.	Braune Flocken auf braunem Grunde.
Ricinusöl	Gelbe Flocken.	Fast farblos.	Schwach grau.

Eine andere Methode der Prüfung der Oele wurde von Calvert vorgeschlagen. Sie beruht auf der Anwendung von Aetznatronlauge und verschiedenen Säuren von verschiedener Stärke, und der auf einander folgenden Anwendung von Säuren und Alkalien. Die dabei stattfindenden Reactionen sind in der Tabelle auf folgender Seite verzeichnet.

Das Reagens der ersten Columne, das Aetznatron von 1,340 spec. Gewicht, wird im Verhältniß von 1 Vol. zu 5 Vol. Oel angewandt und eignet sich namentlich zur Erkennung der Fischthrane; die Lauge und das Oel werden durch Schütteln möglichst gemischt und zum Sieden erhitzt. Bei der Schwefelsäure werden dieselben Verhältnisse wie beim Aetznatron angewandt und die Mischung kräftig geschüttelt, ohne sie aber zu erhitzen; bei der Säure von 1,475 beobachtet man die Färbung nach 15 Minuten, bei der stärkeren Säure nach 5 Minuten, und bei der stärksten nach 2 Minuten. Bei der Salpetersäure macht man die Mischung ebenfalls im selben Verhältniß, beobachtet aber die Reaction in beiden Fällen nach 5 Minuten. Das Aetznatron und die Salpetersäure werden zusammen angewandt, indem man 10 Vol. des ersteren zu 5 Vol. des mit 1 Vol. Salpetersäure behandelten Oels fügt. Die Phosphorsäure wird ebenso wie die übrigen Säuren angewandt und giebt charakteristische Reactionen auf Thranarten. Salpetersäure und Schwefelsäure werden in gleichen Volumen gemischt und 1 Vol. dieser Mischung mit 5 Vol. Oel zusammengebracht, man beobachtet nach 2 Minuten; mit diesem Reagens kann man namentlich einen Gehalt an Sesamöl in anderen Oelen erkennen. Das Königswasser besteht aus 25 Vol. Salzsäure von 1,155 spec. Gew. und 1 Vol. Salpetersäure von 1,330 spec. Gew.; nachdem diese Mischung 5 Stunden gestanden hat, wird 1 Vol. davon mit 5 Vol. Oel gemischt und nach 5 Minuten beobachtet. Auf Zusatz von Aetznatron zu dem mit Königswasser behandelten Oel tritt manchmal eine sehr lebhafte und deutliche Färbung ein und diese macht das letzte Reagens sehr werthvoll für die Entdeckung mancher Verfälschungen.

Als ein Beispiel für die Ausführung dieser Analyse wollen wir annehmen, es sei ein Rüböl mit einem sehr schwer zu entdeckenden Oele verfälscht. Man wendet zuerst die Aetznatronprobeflüssigkeit an, welche eine weiße Masse liefert und sogleich beweist, daß kein Fischthran, sowie auch kein Hanf- oder Leinöl zugegen ist. Da ferner die Proben mit der Schwefelsäure und Salpetersäure von dreierlei Concentrationsgraden vermischt keine deutliche Reaction haben, so fallen Mohn- und Sesamöl aus, welche geröthet werden. Es bleiben nun nur noch Ochsenfußöl, indianisches Nußöl, Ricinusöl, Olivenöl und Specköl als mögliche Verfälschungen übrig. Um zu entdecken, welches von diesen dem verdächtigen Oele beigemischt ist, schüttelt man eine Portion desselben zuerst mit Salpetersäure von 1,330 spec. Gew. und dann mit Aetznatron; ihre gegenseitigen Wirkungen schließen, da das Oel keine flüssige halb verseifte Masse giebt, das Ochsenfuß-, indianische Nuß- und Ricinusöl aus. Die

Zusammenstellung der Reactionen auf Oele.

Oele.	Aetznatron, spec. Gew. 1,340.	Schwefelsäure, spec. Gew. 1,475.	Schwefelsäure, spec. Gew. 1,530.	Schwefelsäure, spec. Gew. 1,635.	Salpetersäure, spec. Gew. 1,180.	Salpetersäure, spec. Gew. 1,220.	Salpetersäure, spec. Gew. 1,330. + Aetznatron, spec. Gew. 1,340.		Syrupartige Phosphorsäure.	Schwefelsäure mit Salpetersäure.	Königswasser. + Aetznatron, spec. Gew. 1,340.	
Olivenöl	schwach gelb	grüne Färbung	grünlichweiß	blaßgrün	grünlich	grünlich	grünlich	flüssige weiße Masse	blaßgrün	orangegelb	—	flüssige weiße Masse.
Gallipoliöl ..	desgl.	desgl.	grau	braun	desgl.	desgl.	desgl.	faserige weiße Masse	desgl.	dunkelbraun	—	faserige gelblichweiße Masse.
Indian. Nußöl	dick u. weiß	—	schmutzig weiß	hellbraun	—	—	—	desgl.	—	orangeweiß	—	faserige weiße Masse.
Blasses Rüböl	schmutzig gelbl. weiß	—	roth	braun	—	—	—	flüssige weiße Masse	—	dunkelbraun	—	faserige gelblichweiße Masse.
Mohnöl	desgl.	—	schmutzig weiß	—	—	gelblichroth	roth	hellrothe flüssige Masse	—	schwach gelb	—	flüssige intensiv rosenrothe Masse.
Franz. Nußöl	desgl.	bräunlich	grau	braun	gelb	roth	dunkelroth	faserige rothe Masse	braungelb	dunkelbraun	gelb	faserige orangefarbige Masse.
Sesamöl	desgl.	grüne Färbung	grünlich schmutzig weiß	—	orangegelb	desgl.	desgl.	flüssige rothe Masse mit brauner Flüssigkeit darunter	—	grün, intensiv roth werdend	desgl.	flüssige orangefarbige Masse mit brauner Flüssigkeit darunter.
Ricinusöl	weiß	—	schmutzig weiß	—	—	—	—	faserige weiße Masse	—	bräunlichroth	—	faserige blaß rosenrothe Masse.
Hanföl	dick bräunlichgelb	intensiv grün	intensiv grün	intensiv grün	schmutzig grün	grünlich, schmutzig braun	grünlich, schmutzig braun	faserige hellbraune Masse	grün	grün, schwarz werdend	grün	faserige hellbraune Masse.
Leinöl	flüssig gelb	grün	schmutzig grün	grün	gelb	gelb	grün, braun werdend	flüssige gelbe Masse	braun, gelbgrün	desgl.	grünl. gelb	flüssige orangefarbige Masse.
Specköl	röthlichweiß	schmutzig weiß	schmutzig weiß	hellbraun	—	—	sehr schwach gelb	flüssige Masse	—	braun	—	flüssige rothe Masse.
Ochsenfußöl ..	schmutzig gelbl. weiß	gelbe Färbung	bräunlich, schmutzig weiß	braun	hellgelb	hellgelb	hellbraun	faserige weiße Masse	—	dunkelbraun	schwach gelb	faserige bräunlichgelbe Masse.
Wallfischthran	dunkelroth	hellroth	roth	intensiv braun	schwach gelb	desgl.	roth	flüssige Masse	dunkelroth	dunkelbraun	desgl.	flüssige orangegelbe Masse.
Robbenthran .	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	roth	hellroth	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Leberthran ...	desgl.	purpurroth	purpurroth	desgl.	—	—	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	gelb	desgl.

Abwesenheit des Olivenöls wird dadurch dargethan, daß nach Anwendung der syrupartigen Phosphorsäure keine grünliche Färbung entsteht. Von der Gegenwart des Specköls im Rüböl überzeugt man sich durch Zusatz von Aetznatron zu dem Oel, welches vorher mit Königswasser behandelt war, wobei das Specköl eine flüssige, rothe Masse bildet (Dingler's Polyt. Journ. 132, 294)*). *Stohmann.*

Firniß.

Firniß. Unter Firnissen versteht man im Allgemeinen Lösungen von verschiedenen Harzen in solchen Lösungsmitteln, die entweder leicht verdunsten oder an der Luft eintrocknen und dabei entweder das Harz zurücklassen oder in Verbindung mit dem Harze trocken werden. Man benutzt sie überall da, wo es darauf ankommt, den Oberflächen der verschiedensten Körper einen Glanz zu ertheilen, der ihnen nicht eigenthümlich ist, und sie vor der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit zu schützen. Je nachdem man die natürliche Farbe der Gegenstände zu erhalten oder zu verändern wünscht, wendet man farblose oder gefärbte Firnisse an. Im Allgemeinen wird nur eine sehr dünne Lage von Firniß aufgetragen, so daß nach dem Trocknen eine äußerst dünne Schicht von Harzen zurückbleibt. Dieses ist um so mehr erforderlich, da die natürliche Sprödigkeit der Harze sonst leicht ein Zerreißen oder Abbröckeln zur Folge haben würde. Nur in einzelnen Fällen wird man so viel Firniß auf den verarbeiteten Gegenstand bringen, daß dadurch seine Oberfläche um ein Merkliches erhöht wird. Dies geschieht namentlich bei gewissen Arten von Papiermaché-Arbeiten, die das Ansehen von mit Perlmutter u. dergl. ausgelegten Gegenständen haben sollen. Hier wird die Substanz der Perlmutter von der Stärke eines sehr dicken Papierbogens ausgeschnitten und an den betreffenden Stellen auf die Papiermaché geklebt und dann das Ganze mit einem dicken schwarzen Firniß so oft wiederholt überstrichen, bis die Lage des Firnisses dieselbe Höhe wie die Perlmutter erreicht hat. Schleift man dann die ganze Oberfläche ab, so erscheint die Perlmutter mit ihrem schönen Farbenspiel in einem schwarzen Grunde.

Hauptbedingnisse für den Werth der Firnisse sind, daß sie große Härte mit einer gewissen Zähigkeit und Geschmeidigkeit verbinden, daß sie einen schönen Glanz haben und daß sie bei Temperaturwechsel nicht rissig werden. Das letztere ist schon durch ihre Zähigkeit bedingt.

Die Bestandtheile der verschiedenen Firnisse sind:

Harze und Gummiharze:
- Copal,
- Schellack,
- Dammar,
- Sandarach,
- Elemi,
- Mastix,
- Benzoe,
- Fichtenharz oder Colophonium,
- Bernstein,
- Asphalt,
- Terpentin.

Lösungsmittel:
- Weingeist,
- Methylirter Weingeist (in England),
- Holzgeist,
- Aether,
- Terpentinöl,
- Leinöl,
- Mohnöl.

Farbstoffe:
- Orleans,
- Gummigutt,
- Safran,
- Sandelholz,
- Drachenblut,
- Curcuma,
- Körnerlack,
- Indigo.

Von diesen zur Firnißfabrikation dienenden Rohstoffen sind viele: der Weingeist und methylirte Weingeist, der Holzgeist, Aether, die Oele, die Farbstoffe, Asphalt bereits beschrieben in den Artikeln Alkohol, Essigsäure, Aether, Fette und Oele, Färberei, Asphalt; die Beschreibung der Gummiharze und Harze findet sich in den später folgenden Artikeln Gummi und Harze.

Bereitung der Firnisse. Man unterscheidet drei verschiedene Arten von Firnissen, nämlich Weingeistfirnisse, Lösungen von Schellack, Copal, Sandarach und anderen Harzen in Weingeist. Terpentinölfirnisse enthalten gewöhnlich dieselben Harze wie die vorigen. Fette Firnisse, Lackölfirnisse, entweder trocknendes Leinöl für sich oder Lösungen von Bernstein oder Copal in Leinöl. Von diesen sind die Weingeistfirnisse am wenigsten dauerhaft. Sie haben allerdings vor den übrigen den Vortheil: sehr rasch, fast augenblicklich zu trocknen und einen sehr glänzenden Ueberzug zurückzulassen, dafür bekommen sie aber auch leicht Risse und fallen als weißes Pulver mit der Zeit ab, wenn man nicht durch eine richtige Auswahl der Harze solche mit einander verbindet, die den spröderen mehr Zähigkeit geben. Hierzu dienen Mastix, Elemi,

*) Die Analyse der Oele ist von Chateau sehr vervollkommnet worden. Seine Hauptreagentien sind: Mehrfach-Schwefelcalcium, Chlorzink, Schwefelsäure, Zinnchlorid, Phosphorsäure, salpetersaures Quecksilberoxyd, Kali, Ammoniak und Salpetersäure, die mit den meisten Oelen charakteristische Färbungen geben. Da die Arbeit zu umfangreich ist, um einen Auszug zu gestatten, verweisen wir auf seine Monographie: Die Fette, von Th. Chateau, bearbeitet von H. Hartmann, Leipzig 1864.

Terpentin. Die Bereitung der Weingeistfirnisse ist höchst einfach. Die Harze werden fein gepulvert und mit dem Weingeist schwach erwärmt. Um dabei das Zusammenballen der Harze zu vermeiden, mischt man sie mit großem Glaspulver, von dem man zuerst größere Stücke durch ein grobes Sieb, dann das ganz feine Pulver, welches sich aus dem fertigen Firniß schwer absetzen würde, durch ein feines Sieb absondert. Die Lösung nimmt man entweder in einem Glaskolben, den man im Wasserbade erwärmt, oder in einer Destillirblase vor, die ebenfalls im Wasserbade erwärmt wird, bei der aber die Vorkehrung getroffen ist, daß der verdunstende Weingeist nicht abdestillirt, sondern stets zurückfließt. Beim Arbeiten in kleinerem Maßstabe, im Kolben, verhindert man die zu starke Verdunstung dadurch, daß man die Oeffnung mit einer feuchten Blase überspannt und in diese mit einer Nadel einige Löcher bohrt. Der Weingeist muß möglichst stark sein und darf nie unter 90° halten, da ein aus schwächerem Alkohol bereiteter Firniß leicht trübe wird.

Die Lösung des Schellacks und Sandarachs geht sehr leicht von Statten. Der Copal bedarf dagegen zur Lösung einer Vorbereitung, indem er in kaltem Weingeist im rohen Zustande fast unlöslich ist und im kochenden zu einer weichen, elastischen Masse anschwillt, ohne sich zu lösen. Durch anhaltendes Rösten oder Schmelzen wird ihm diese Eigenschaft benommen und er wird dadurch sowohl in Weingeist als auch in Oelen löslich. Bei der Fabrikation der Firnisse in großem Maßstabe schmilzt man stets den Copal auf die unten bei den fetten Firnissen zu beschreibende Weise. Handelt es sich aber um die Bereitung kleinerer Quantitäten für den eigenen Gebrauch, so kann man die Schmelzung umgehen und statt dessen den Copal in einem heißen Ofen einige Tage lang bei einer bei 180° liegenden Temperatur rösten, ohne ihn zum Schmelzen kommen zu lassen. Die Stücke bindet man dann in ein Stückchen reines leinenes Zeug und hängt sie in einem weithalsigen, halb mit Weingeist gefüllten Gefäß so auf, daß sie dicht über der Oberfläche des Weingeistes schweben. Bringt man nun diesen zum gelinden Sieden, so werden sich die Dämpfe an den Copalstücken condensiren und sie allmälig lösen, während die Lösung in schweren Tropfen in den Alkohol fällt und die Dämpfe immer mit frischen Oberflächen des Copals in Berührung kommen.

Je nach der Qualität des darzustellenden Firnisses hat man größere oder geringere Aufmerksamkeit auf die Auswahl der Harze zu richten. Da die Harze nie in ihrer ganzen Masse gleichförmig sind, so sollte man gleich nach ihrem Ankauf eine Sortirung vornehmen und die besten, hellsten Stücke für feine, wasserhelle, die mehr gefärbten für ordinäre Firnisse bestimmen. Vor dem Gebrauch wäscht man sie mit Wasser ab, um sie von Staub und anhängendem Schmutz zu befreien, und trocknet sie wieder.

Um den Firnissen die erforderliche Klarheit zu geben, läßt man zuerst die Unreinigkeiten sich möglichst zu Boden setzen und filtrirt dann die geklärte Flüssigkeit. Die einfachste Methode des Filtrirens besteht darin, daß man einen großen Trichter von Glas oder Metallblech lose mit einem Baumwollenpfropfen verstopft und den Firniß durch diesen Trichter in eine getrocknete Flasche fließen läßt. Während der Filtration hält man den Trichter mit einer Glasplatte oder einem passenden Deckel verschlossen, um die Verdunstung des Weingeistes zu vermeiden. Die Baumwolle hält alle trüben Theile zurück und gestattet dabei ein sehr rasches Durchfließen des Firnisses. Das Filtriren durch Papier erfordert lange Zeit und liefert keinen klareren Firniß wie durch Baumwolle; außerdem hat die letztere den Vortheil, daß man sie nach dem Gebrauch leicht durch gelindes Auspressen von der darin gebliebenen Flüssigkeit befreien kann und so jeglichen Verlust vermeidet.

Die Weingeistfirnisse gewinnen bedeutend an Farblosigkeit, wenn man sie vor dem Filtriren einige Zeit lang mit frisch ausgeglühter und wieder erkalteter Knochenkohle bei gelinder Wärme digerirt, wobei die Kohle die Farbstoffe der Harze niederschlägt.

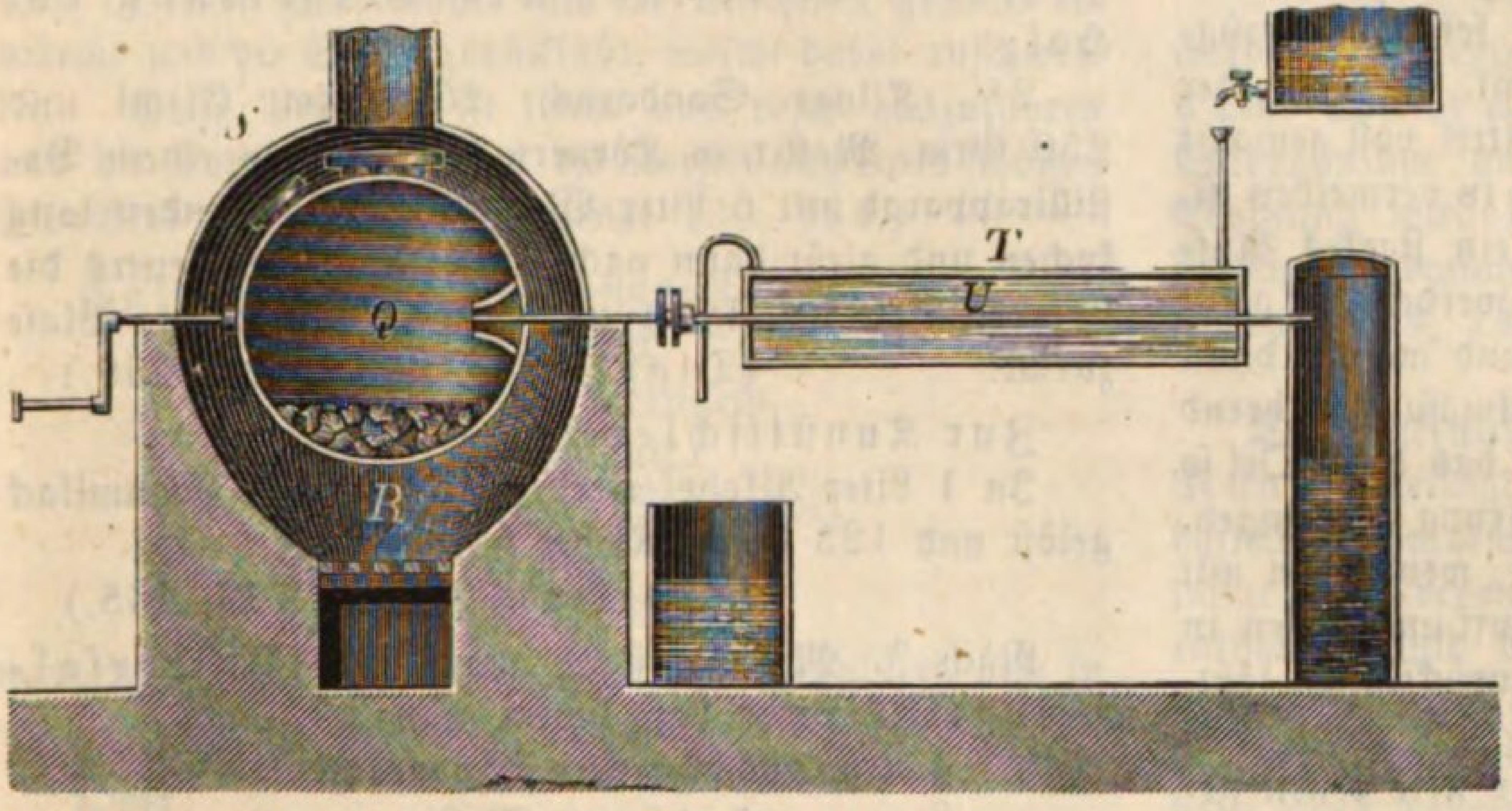
Die **Terpentinölfirnisse** sind in ihrer Bereitung den Weingeistfirnissen höchst ähnlich. Sie unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, daß sie beim Verdunsten das Harz in einem weniger spröden Zustande zurücklassen und daher haltbarer sind als jene. Man wendet sie jedoch verhältnißmäßig selten für sich allein, weit häufiger als Zusatz zu den fetten Firnissen an.

In neuerer Zeit hat man das Terpentinöl als Lösungsmittel vortheilhaft durch das leichte Steinkohlentheeröl oder durch das bei der Destillation von Harz gewonnene Harzöl und durch Photogen oder Petroleum ersetzt.

Die **fetten Firnisse** sind allen übrigen wegen ihrer Dauerhaftigkeit, ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Wärme und Feuchtigkeit vorzuziehen. Es sind im Wesentlichen Lösungen von Copal oder Bernstein in Leinöl mit oder ohne Zusatz von Terpentinöl und anderen Harzen. Bei der Auswahl des Leinöls sollte man immer darauf sehen, ein kaltgeschlagenes, möglichst helles und möglichst altes Oel zu haben, da dieses den schönsten Firniß liefert und dabei am raschesten trocknet. Um die Harze im Oel löslich zu machen, ist ein vorhergehendes Schmelzen erforderlich. Dies geschieht entweder in einem kupfernen Kessel oder in einem Topf von Steingut; in letzterem bleibt das Harz am wenigsten gefärbt, da im Metallkessel leicht eine Ueberhitzung eintritt. Ein sehr zweckmäßiger Apparat besteht in einem kupfernen Cylinder, der nach unten trichterförmig zuläuft und mit einem Deckel verschlossen werden kann. Der Cylinder wird mit dem Bernstein oder dem Copal gefüllt, indem man diese entweder in einem Drahtgeflecht darin aufhängt, oder indem man sie auf eine in dem Trichter enthaltene siebförmig durchlöcherte Platte schüttet. Den Cylinder setzt man in einen kleinen Windofen, so daß das Trichterrohr durch den Rost und durch eine Oeffnung des Aschenkastens geht, und stellt unter dieses einen Kessel mit dem Oel, welcher durch ein kleines Kohlenfeuer erwärmt wird. Umgiebt man dann den Cylinder mit glühenden Kohlen, so schmilzt das Harz und tropft in das Oel, worin es sich sofort löst. Will man das geschmolzene Harz zur Bereitung von Weingeistfirniß anwenden, so fängt man es in einem leeren Gefäße auf und läßt es in diesem erstarren.

Neuere Untersuchungen von **Violette** haben dargethan, daß der Copal sich nur dann leicht und vollständig löst, wenn er so lange bei einer Temperatur von 360° im geschmolzenen Zustande erhalten wurde, bis er durch Destillation 25 Proc. seines Gewichts verloren hat. Er giebt dabei reichlich Dämpfe aus, die sich zu einem klaren, gelblichen, flüchtigen Oele von 0,800 spec. Gew. verdichten lassen. Dieses **Copalöl** hat die Eigenschaft, sich mit allen fetten und flüchtigen Oelen zu mischen und die weichen und halbharten Copalsorten zu lösen, so daß es zur Firnißbereitung benutzt werden kann. Zur Schmelzung und Destillation des Copals hat **Violette** verschiedene Apparate construirt und geprüft, von denen hier nur die beschrieben werden sollen, welche ein Arbeiten in größerem Maßstabe gestatten. Fig. 682 stellt den Apparat dar, in welchem in jeder Operation 10 Kilogrm. Copal verarbeitet werden können. Q ist eine kupferne, inwendig versilberte Kugel von 0,5 Meter Durchmesser, die in einem gemauerten Ofen R ruht und durch einen beweglichen eisernen Dom S, der zugleich den Rauch in den Schornstein führt, bedeckt wird. Die Kugel, welche den Copal aufnimmt, ist durch eine Kurbel um ihre Achse drehbar, so daß der schmelzende Copal sich an ihrer ganzen inneren Oberfläche vertheilt und überall gleichmäßig erhitzt wird. Die Dämpfe entweichen durch das Rohr U, welches durch eine Büchse in die Kugel reicht und in dem Kühler T liegt. Die Destillationsproducte sammeln sich in der Vorlage, die mit einem Flüssigkeitsstandzeiger versehen ist, um nach der Menge des Destillats den Gang der Operation beurtheilen zu können. Sobald 25 Proc. vom Gewicht des Copals, hier also 2,5 Kilogrm. Oel übergegangen sind, unterbricht man die Operation, indem man den Dom S abhebt und die Kugel Q aus dem Ofen hebt. Wesentlich für die Gewinnung eines guten Copals ist die Regulirung der Temperatur, die nur durch einen geschickten und aufmerksamen Arbeiter zu erreichen ist. Sie soll nicht niedriger sein, als daß eine gleichmäßige Destillation stattfindet, aber darf auch nicht zu hoch werden, weil sonst der Copal verbrennt oder doch eine dunkle Farbe bekommt und schmierig wird. Eiserne Gefäße sind nicht anwendbar, weil sie dem Copal eine schwarze Farbe ertheilen.

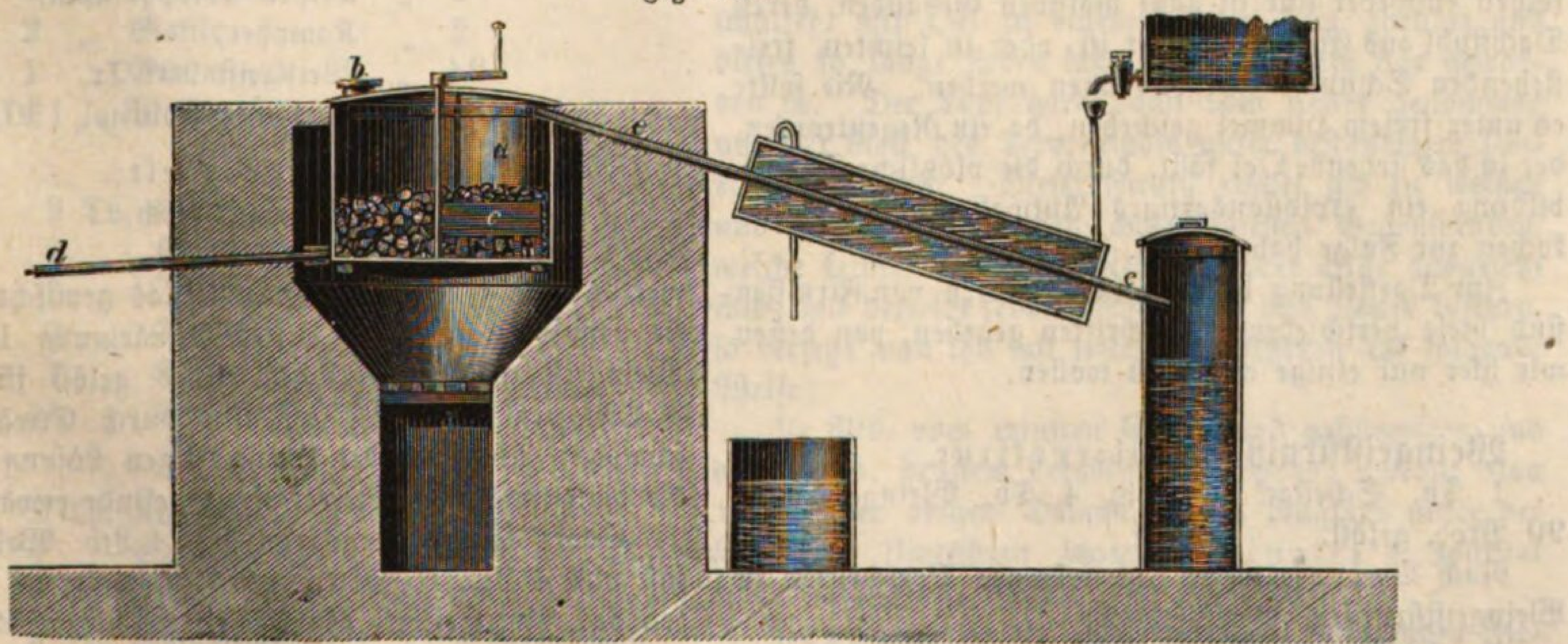
Fig. 682.



Für größeren Betrieb eignet sich der in Fig. 683 dargestellte Apparat. a ist eine kupferne, inwendig versilberte Blase, die rings bis zum Deckel in das Mauerwerk des Ofens eingelassen ist. Durch die verschließbare Oeffnung b werden 100 Kilogrm. Copal eingefüllt, die Dämpfe entweichen durch das Abzugsrohr e, worin sie condensirt werden. Während der ganzen Dauer der Erhitzung wird der Copal durch das Rührwerk c in steter Bewegung erhalten und das Feuer sehr sorgsam regulirt, um keine Ueberhitzung eintreten zu lassen. Sobald eine genügende Menge Oel übergegangen ist, entfernt man das Feuer und läßt den geschmolzenen Copal durch das Rohr d abfließen. (**Dingler's** Journal 167, 70, 371.)

Die Lösung der Harze, sowie das Kochen des Oels geschieht in kupfernen Kesseln, die mehr flach wie hoch, halbkugelförmig, oder noch mehr schalenförmig sind. Man erhitzt sie am besten über Holzkohlenfeuer, da dieses die gleichmäßigste Wärme liefert, und verhindert vor Allem eine Ueberhitzung der Kesselwände, da sonst leicht

Fig. 683.



das Oel dort verkohlen würde. Man setzt den Kessel zu diesem Zwecke auf einen eisernen Ring, welcher so weit ist, daß nur der untere Theil des Kessels frei bleibt. Schöner wie in Metallgefäßen fallen die in Steinguttöpfen bereiteten Firnisse aus, da bei diesen nicht so leicht eine Ueberhitzung eintritt, doch sollte man die Anwendung der letzteren möglichst beschränken, da sie leicht bei der hohen Temperatur zerspringen und Veranlassung zu Unglücksfällen geben können. Bei vorsichtiger Erhitzung wird man in Metallkesseln ganz dasselbe erreichen, da nicht das Metall, sondern die zu hoch gesteigerte Temperatur die Färbung veranlaßt.

Da das Oel nie ganz ruhig kocht, sondern vorzüglich im Anfang ziemlich stark schäumt, so darf der Kessel nicht mehr als halb oder zwei Drittel voll gemacht werden, da sonst ein Ueberkochen kaum zu vermeiden ist. Bei zu heftigem Feuer findet leicht ein starkes Aufwallen Statt; sollte dieses zu heftig werden, so gießt man etwas kalten fertigen Firniß zu und mäßigt dann rasch das Feuer. Auch ist es sehr zweckmäßig, während des Kochens fortwährend zu rühren und das heiße Oel so viel wie möglich mit der Luft in Berührung zu bringen. Dieses erreicht man noch vollständiger, wenn man mit einem großen Löffel einen Theil ausschöpft und diesen in einem dünnen Strahle in den Kessel zurückfließen läßt.

Durch Unvorsichtigkeit ereignet es sich leicht, daß das Oel sich entzündet, man sollte daher stets einen genau schließenden Deckel zur Hand haben, womit man den Kessel in solchem Falle bedeckt und die Flamme erstickt. Namentlich gefährlich ist eine Entzündung beim Ueberkochen des Oels, da dann die Flamme sich weit verbreitet und nun das noch im Kessel enthaltene Oel so weit erhitzt, daß das Aufwallen immer stärker wird und die ganze Masse aus dem Kessel getrieben wird. In solchen Fällen thut Geistesgegenwart Noth. Man sollte, sobald man bemerkt, daß durch verstärktes Rühren oder Zusatz von kaltem Firniß nicht mehr zu helfen ist, rasch den Kessel ergreifen und ihn vom Feuer entfernen, nachdem man ihn vorher bedeckt hat. Selbst bei eingetretener Entzündung sollte man eine geringe Verletzung nicht scheuen, um größerem Uebel vorzubeugen. Bei der großen Gefährlichkeit sollte das Firnißkochen entweder nur in ganz massiven Gebäuden, deren Dachstuhl aus Eisen construirt ist, oder in leichten, freistehenden Schuppen vorgenommen werden. Nie sollte es unter freiem Himmel geschehen, da ein Regentropfen, der in das siedende Oel fällt, durch die plötzliche Dampfbildung ein explosionsartiges Aufwallen und Ueberkochen zur Folge haben kann.

Zur Darstellung der einzelnen Sorten von Firnissen sind viele verschiedene Vorschriften gegeben, von denen wir hier nur einige anführen wollen.

Weingeistfirniß, Tischlerpolitur.

1 Th. Schellack wird in 4 Th. Weingeist von 90 Proc. gelöst.

Nach Varrentrapp sind folgende Vorschriften zu Weingeistfirnissen zu empfehlen:

10 Th. Sandarach,
1 „ venetianischer Terpentin,
30 „ Weingeist.

Oder:

6 Th. Sandarach,
4 „ Mastix,
1/2 „ Terpentin,
30 „ Weingeist.

Oder:

12 Th. Sandarach,
6 „ Mastix,
1/4 „ venetianischer Terpentin,
30 „ Weingeist.

(Dingler's Journal 112, 216.)

Zur Conservirung der Vergoldung auf Holz:

2 1/2 Kilogr. Sandarach, 250 Grm. Elemi und 250 Grm. Mastix in Körnern läßt man in einem Destillirapparat mit 6 Liter Weingeist zwei Stunden lang kochen und gießt dann nach Entfernung des Feuers die überdestillirte Flüssigkeit unter Umrühren in die Blase zurück. (Dingler's Journal 131, 238.)

Zur Kunsttischlerei:

In 1 Liter Alkohol werden 16 1/2 Grm. Gummilack gelöst und 125 Grm. Kleber hinzugefügt.

(Dingler's Journal 149, 468.)

Nach J. Miller stellt man einen Universalweingeistfirniß dar, indem man:

4 Lth. ausgelesenen Sandarach,
2 „ ausgelesenes Mastix,
2 „ ausgelesenes weißes Colophonium,
1 „ ausgelesenen Kampher

fein pulvert, mit zerstoßenem Glas mischt und in 24 Lth. Alkohol von 90° Tr. in der Wärme löst. Bei Einhaltung dieser Verhältnisse und Anwendung von Weingeist von der richtigen Stärke garantirt Miller für diesen Firniß, der sich auf jeder Art von Anstrich als vorzüglich erweisen wird und jedes andere Recept unnöthig macht. Wollte man ihm noch mehr Härte geben, so ersetzt man die Hälfte des Sandarachs durch Schellack, z. B.

2 Lth. gebleichter Schellack,
2 „ Sandarach,
2 „ Mastix,
2 „ weißes Colophonium,
2 „ Kampher,
24 „ Weingeist 90° Tr.

(Dingler's Journal 130, 358.)

Für Papier und Papparbeit:

6 Lth. Sandarach,
4 „ Mastix

werden mit 4 Lth. gestoßenem Glas gemischt, nachdem sie gepulvert sind und unter Erwärmung in 1 Pfd. Weingeist gelöst. Nachdem Alles gelöst ist, werden 3 Lth. venetianischer Terpentin durch Erwärmen geschmolzen und mit der weingeistigen Lösung gemischt, die dann noch eine Viertelstunde gelinde erwärmt wird.

Oder: 6 Lth. Sandarach in 24 Lth. Weingeist gelöst und 4 Lth. Elemi, welches man für sich geschmolzen hat, hinzugefügt. (Dingler's Journal 102, 457.)

Copalfirniß. Dieser Firniß wird nach Heeren am besten dargestellt, indem man 60 Th. westindischen Copal in einer Mischung von:

60 Th. Alkohol von 98° Tr.,
10 „ Aether,
40 „ Terpentinöl

in der Kälte oder durch gelindes Erwärmen löst. Es findet dabei leicht eine vollständige Lösung ohne vorherige Aufquellung des Harzes Statt. Einzelne Stücke verhalten sich jedoch nicht so, sondern werden beim Lösen gallertartig und machen den Firniß trübe. Man thut daher wohl, diese von den übrigen zu trennen, indem man zur Bereitung des Firnisses nur große Stücke anwendet und von jedem derselben ein kleines Splitterchen in einer Probirröhre mit der Mischung gelinde erwärmt und die Stücke zurückläßt, welche dabei anschwellen. Diese Prüfung ist leicht und rasch auszuführen und die Sortirung gestattet die Darstellung eines schönen Firnisses. (Dingler's Journal 130, 424.)

Goldlackfirniß mit Weingeist.

6 Lth. Körnerlack,
2 „ gelber Bernstein,
2 „ Gummigutt,
40 Gran rothes Sandelholz,
18 „ Safran,
30 „ Drachenblut

werden mit 6 Lth. Glasscherben fein gepulvert und in 40 Lth. Weingeist in der Wärme gelöst.

Oder:

2 Lth. Gummigutt,
20 Gran Drachenblut,
20 „ Safran

werden mit 40 Lth. Weingeist acht Tage lang einer gelinden Wärme ausgesetzt und nach der Lösung filtrirt.

Ein an der Luft und dem Licht nicht verbleichender Goldlackfirniß soll erhalten werden, wenn man hellen Schellack in Alkohol löst, die Flüssigkeit bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunsten läßt und dann so viel eines Extracts von 4 Th. bestem französischem Garancin und 3 Th. Alkohol hinzufügt, bis der Firniß auf einer Metallfläche nach dem Trocknen die Goldfarbe zeigt. (Dingler's Journal 126, 433.)

Oder:

2 Th. Körnerlack,
2 „ Mastix,
1 „ Gummigutt,
14 „ Weingeist.

Oder:

2 Th. Schellack,
2 „ Körnerlack,
2 „ Orlean,
6 „ Gummigutt,
1 „ Safran,
15 „ Weingeist.

Oder:

2 Th. Körnerlack,
4 „ Sandarach,
4 „ Elemi,
2 „ Gummigutt,
2 „ Drachenblut,
1 „ Curcuma,
45 „ Weingeist.

Oder:

4 Th. Schellack,
4 „ Sandarach,
2 „ Mastix,
5 „ venetianischer Terpentin,
1 „ Colophonium,
4 „ Drachenblut,
4 „ Gummigutt,
70 „ Weingeist.

Fetter Goldlackfirniß.

4 Lth. Mastix,
4 „ Sandarach

werden fein gepulvert und mit 1 Quart Terpentin und 6 Lth. Spieköl einige Zeit gekocht und dann mit etwas Colophonium und 2 Lth. Leberaloe vermischt. Die Erhitzung wird so lange unterhalten, bis eine in die Flüssigkeit getauchte Hühnerfeder verbrennt. (Dingler's Journal 104, 142.)

Terpentinölfirniß. Dammarfirniß. Nach Münzal gelingt die Darstellung eines guten, dauerhaften Dammarfirnisses nur, wenn man das Harz so lange mit Terpentinöl sieden läßt, bis alles im Harze enthaltene und daran haftende Wasser verdunstet ist, was man daran erkennt, daß das Oel vollkommen ruhig siedet und nicht mehr aufwallt. Man bedient sich dazu eines gußeisernen, emaillirten Kessels von 50 Pfd. Inhalt, worin 25 bis 30 Pfd. Firniß fertig gemacht werden können. Darin werden 4 Th. Harz in ganzen Stücken, nicht gepulvert, mit 5 Th. Terpentinöl erhitzt, bis der Firniß ruhig kocht. Nach dem Erkalten gießt man den Firniß durch ein feines Sieb von Drahtgewebe und läßt ihn durch Absetzen sich vollständig klären. Will man dem Firniß eine zähere Consistenz geben, so fügt man dem Oel vor dem Kochen 2 bis 3 Proc. Leinöl zu. (Dingler's Journal 131, 141.)

Nach J. Miller ist es zur Bereitung des Dammarfirnisses unbedingt erforderlich, eine genaue Sortirung des Harzes vorzunehmen und alle undurchsichtigen, wachsglänzenden Stücke zu entfernen. 1 Th. derselben wird fein gepulvert und in $1\frac{1}{2}$ Th. Terpentinöl gelöst, indem man das Harz in einen Topf von Weißblech schüttet, mit Oel zu einem dünnen Teig anrührt und dieses so lange sieden läßt, bis der Firniß klar geworden ist. Der Topf wird dann vom Feuer genommen und der Rest des Terpentinöls unter beständigem Umrühren zugesetzt. Dieser Firniß eignet sich zu weißen und mit lichten Farben angestrichenen Gegenständen, welche keiner besonderen Reibung oder Hitze ausgesetzt sind; soll derselbe jedoch mehr Härte und Dauer besitzen, so versetzt man ihn mit fettem Copalfirniß auf folgende Weise:

$\frac{1}{2}$ Pfd. vom reinsten Copal wird geschmolzen und mit 8 Lth. hellstem Leinölfirniß versetzt, worauf man 1 Pfd. der obigen Dammarlösung langsam unter beständigem Umrühren zugießt. (Dingler's Journal 128, 58.)

Asphaltfirniß. Einen schönen glänzenden Firniß, der in dünnen Lagen gelb und durchsichtig, in stärkeren schwarz erscheint, erhält man durch Lösen von Asphalt in Terpentinöl, Steinkohlentheeröl oder Mine-

ralöl. Man stellt sich zuerst eine concentrirte Lösung des Harzes durch gelindes Erwärmen dar und vermischt diese mit so viel des Lösungsmittels, bis der Firniß die richtige Flüssigkeit hat.

Steinkohlentheerölfirniß. In neuerer Zeit hat man vielfach das Terpentinöl durch leichtes Steinkohlentheeröl ersetzt, welches im rectificirten Zustande wasserhell ist, 0,850 spec. Gew. hat und nach Versuchen von Barreswil und Pelouze (Dingler's Journal 132, 78; 133, 303) rascher trocknet und rascher seinen Geruch verliert als das Terpentinöl. Es ist außerdem bedeutend billiger als jenes. Es eignet sich zu allen Zwecken, zu denen man bisher das Terpentinöl anwandte.

Einen Firniß für polirte Metalle stellt man nach Ryder damit dar, indem man 2 Pfd. Gutta-Percha, 4 Pfd. Colophonium und 2 Lth. Schellack in 34 Pfd. rectificirtem Steinkohlentheeröl von 0,850 spec. Gew. unter Erwärmen auf 60° löst.

Kautschukfirniß in wasserheller Form erhält man nach Volley, indem man Kautschuk mit Schwefelkohlenstoff übergießt, ihn darin aufquellen läßt und die Gallerte dann mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt, worin sie sich zum größten Theil löst. Das Ungelöste seihet man durch Filtration durch ein leinenes Tuch ab, erwärmt die klare Flüssigkeit im Wasserbade in einem Destillationsapparat, um den Schwefelkohlenstoff wieder zu gewinnen, und verdünnt nachher den Rückstand beliebig mit Steinkohlentheeröl (Benzol). Auch ohne vorherige Behandlung mit Schwefelkohlenstoff kann man die Lösung bewerkstelligen, indem man fein geschnittenes Kautschuk längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit leichtem Steinkohlentheeröl digerirt und durch Abseihen den ungelösten Theil entfernt. So dargestellt ist der Firniß, wenn das angewandte Oel farblos war, vollkommen wasserhell. Er trocknet sehr rasch, läßt sich sehr dünn aufstreichen und giebt keinen Glanz, wodurch er sich vorzüglich gut zum Ueberziehen von Zeichnungen, Landkarten u. dgl. eignet. Mit fetten und ätherischen Firnissen läßt er sich in jedem Verhältniß mischen. (Dingler's Journal 156, 465.)

Wachslösung. 1 Th. weißes Wachs wird in 2 Th. warmem leichtem Steinkohlentheeröl gelöst und nach Gutdünken verdünnt. Dieses Mittel wird von Vogel sehr empfohlen, um dem Rosten ausgesetzte Metallgegenstände mit einem schützenden Ueberzuge zu versehen. (Dingler's Journal 157, 459.)

Fette Firnisse. Die einfachste Form der fetten Firnisse ist der reine Leinölfirniß, oder vielmehr das Leinöl, dem man die Eigenschaft ertheilt hat, rasch an der Luft zu trocknen. Es kann dies geschehen, indem man es für sich längere Zeit an der Luft erhitzt, oder indem man es mit Bleioxyd, Glätte oder mit Braunstein kocht, oder indem man es mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd schüttelt, oder indem man es mit borsaurem Manganoxydul kocht.

Die am gewöhnlichsten angewandte Methode zur Bereitung des Leinölfirnisses ist die durch Kochen mit Bleioxyd, Bleiglätte. 100 Pfd. Leinöl werden in einem Kessel, der nicht mehr als höchstens zu drei Viertel davon erfüllt wird, allmälig erhitzt, bis das anfangs leicht aufwallende Oel ganz ruhig fließt und keinen Schaum mehr bildet. Der zuerst entstehende Schaum, bestehend aus den Unreinigkeiten des Oels, Eiweißkörpern 2c., wird, so wie er sich bildet, mit einer Schaumkelle abgezogen. Alsdann setzt man etwa 3 Pfd. Bleiglätte, die vorher etwas erhitzt ist, um sie vollständig auszutrocknen, in kleinen Portionen hinzu und erhält das Oel damit während etwa zwei Stunden unter fortwährendem Umrühren stark erhitzt. Die Temperatur des Oels soll zuletzt so hoch werden, daß eine hineingetauchte Federfahne sich zusammenkrümmt und windet.

Den fertigen Firniß läßt man im Kessel selbst abkühlen und läßt ihn dann auf einem Lagerfasse sich klären. Alle fetten Firnisse sollten wo möglich nie in frischem Zustande, sondern erst nach mehrmonatlichem Lagern angewandt werden, da sie dadurch bedeutend an Schönheit gewinnen. Die Unreinigkeiten setzen sich dann am Boden des Fasses ab und können leicht beseitigt werden. Eine Filtration, welche bei weingeistigen Firnissen die Klärung leicht und rasch bewerkstelligen läßt, ist bei den fetten Firnissen, ihrer Dickflüssigkeit wegen, nicht auszuführen.

Früher hielt man es für erforderlich, das Oel zu entzünden und kurze Zeit brennen zu lassen; namentlich für Buchdruckerschwärze wurde dies sehr empfohlen. Die Entzündung ist aber durchaus nicht nothwendig, sie gehört zu so manchem altem Aberglauben, ebenso wie gewisse Zusätze, wie Brot, Zwiebeln 2c., die nicht den geringsten Einfluß auf die Qualität des Firnisses haben.

Auch auf kaltem Wege läßt sich Leinöl in Firniß verwandeln, durch Schütteln mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, Bleiessig. 1 Th. Bleizucker wird in 5 Th. Wasser gelöst und mit 1 Th. fein gepulverter Bleiglätte einige Stunden lang unter häufigem Umrühren gelinde erhitzt. Die klare Lösung, Bleiessig, wird von der ungelösten Glätte abfiltirt, mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt und dann zu 20 Th. Leinöl gegeben, welches man vorher mit 1 Th. Bleiglätte abgerieben hat. Das Oel schüttelt man kräftig mit der Flüssigkeit, läßt es kurze Zeit stehen und wiederholt das Umschütteln während einiger Stunden mehrere Male. Nach der Abscheidung der wäßrigen Flüssigkeit gießt man den fertigen Firniß ab und kann ihn, da er so bereitet dünnflüssig genug ist, durch einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter filtriren. Ein mit solchem Firniß gemachter Anstrich ist schon nach 24 Stunden vollständig trocken. Er enthält etwa 4 bis 5 Proc. Bleioxyd gelöst, welches bei allen Anstrichfarben, zu denen Bleiweiß benutzt wird, nicht nachtheilig ist. Will man einen bleifreien Firniß, so braucht man ihn nur mit verdünnter Schwefelsäure zu schütteln, welches das Bleioxyd in unlösliches weißes schwefelsaures Bleioxyd verwandelt; dieses lagert sich beim ruhigen Stehen am Boden ab, geringe suspendirt bleibende Reste können durch Filtration beseitigt werden. Bei der Behandlung mit Bleiessig bleibt eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd zurück, die durch Behandlung

mit Glätte wieder in Bleiessig verwandelt und immer wieder benutzt werden kann.

Nach Walton läßt man auf erhitztes Leinöl heiße Luft einwirken, indem man das mit 5 bis 10 Proc. Bleizucker vermischte, durch ein feines Sieb in dünnen Strahlen zertheilte Oel durch eine hohle Säule fallen und gleichzeitig heiße Luft zuströmen läßt. (Wagner's Jahresbericht 1860, 549; mit Abbildung des Apparats.)

Ein ähnliches Verfahren ist von Binks empfohlen und wird von Wilson in Liverpool angewandt. Es ist folgendermaßen beschrieben:

Das Oel wird in eine große hölzerne, mit Blei ausgekleidete Kufe gebracht und durch einströmenden Dampf auf 38 bis 66° erhitzt. Dem Oel werden vorher per Tonne (2240 Pfd.) 5 bis 14 Pfd. Manganoxydulhydrat zugesetzt. Nach 15 bis 20 Minuten verliert das Oel seine gelbliche Farbe und erscheint grünlich oder braun, während dessen verschwindet das Manganoxydul und löst sich in dem Oele auf. Das Oel hat dann schon ein sehr hohes Trockenvermögen und kann zu vielen Zwecken verwendet werden. Bläst man dann durch eine Luftdruckpumpe einige Stunden lang atmosphärische Luft in das warme Oel, so werden die Mangansalze, welche diese braune Färbung veranlaßten, zersetzt, es scheidet sich Manganoxyd ab und der Firniß wird immer heller, während sein Trocknungsvermögen zunimmt. Leitet man die Luft in das Oel bei einer Temperatur von 38° C., so ist die Einwirkung bei Anwendung mehrerer Tonnen Oel in 5 bis 6 Stunden beendigt, kleinere Quantitäten, 20 bis 30 Pfd., werden in 1 bis 1½ Stunden in hellen Firniß verwandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur und wenn man die Luft nicht in das Oel einpumpt, sondern sie nur an dessen Oberfläche wirken läßt, ist eine entsprechend längere Zeit, bei mehreren Tonnen etwa 2 bis 3 Tage erforderlich.

Das zur Umwandlung gebrauchte Manganoxydul kann man am zweckmäßigsten in dem Oele selbst bilden, indem man ihm eine der anzuwendenden Menge Oxydul entsprechende Quantität schwefelsaures Manganoxydul zufügt und dieses durch Zusatz von Ammoniak, Kalkhydrat oder Bleioxyd zersetzt. (Dingler's Journal 159, 465.)

Andere Vorschriften zur Bereitung von Leinölfirnissen sind: 4 Pfd. altes Leinöl, welches von völlig reifem Samen gepreßt, klar, blaß von Farbe, mild und süß von Geschmack ist, bringt man in einen kupfernen Kessel und fügt 4 Lth. Späne von englischem Zinn und 4 Lth. Bleispäne hinzu. Wenn das Oel etwa 7 Minuten gekocht hat, untersucht man mit einem kupfernen oder porzellanenen Spatel, ob die Metallspäne ungefähr zur Hälfte geschmolzen sind; ist dies geschehen, so bringt man 1½ Stück Blockfischbein hinein. Dieses löst sich in dem Oel und die Metalle kommen zum Schmelzen. Der Kessel wird dann vom Feuer entfernt und das heiße Oel nach und nach mit ¼ Pfd. fein gepulvertem wasserfreiem Zinkvitriol vermischt. Das Ganze wird darauf noch eine halbe Stunde oder so lange gekocht, bis keine Wasserdampfblasen sich in dem Oele mehr zeigen. Nach dem Erkalten filtrirt man durch Leinwand in große Glasflaschen, deren Boden 1 Zoll hoch mit Bleispänen bedeckt ist. Nach vier bis sechs Wochen wird man einen Firniß haben, der, wenn man ihn an der Sonne noch etwas bleicht, wasserhell ist. (Winkler, Dingler's Journ. 151, 77.)

Mit borsaurem Manganoxydul: Man erwärmt Braunstein mit concentrirter Salzsäure so lange, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, verdünnt dann mit Wasser und fügt so lange eine Lösung von Soda hinzu, bis der dadurch entstehende Niederschlag nicht mehr gelb gefärbt, sondern rein weiß wird, ein Beweis, daß alles Eisenoxydhydrat gefällt ist. Nun filtrirt man und fügt zu der Flüssigkeit so lange eine Boraxlösung hinzu, als dadurch noch ein weißer Niederschlag entsteht. Diesen läßt man absetzen, wäscht ihn mit heißem Wasser aus und trocknet.

Bei Anwendung von heißen Flüssigkeiten entsteht ein kaffeebrauner Niederschlag, der etwas Manganoxyd enthält; er ist aber eben so wirksam, als das weiße Salz, nur ist seine Farbe in manchen Fällen nicht erwünscht.

Auf 20 Zollpfund Leinöl bedarf man nur 3 Quint (auf 1000 Th. bis 1½ Th.) von dem so dargestellten borsauren Manganoxydul, welches mit einem Theile des Oels angerieben und dann eine Viertelstunde nicht ganz bis zum Sieden erhitzt wird. Ein Anstrich dieses Firnisses auf Glas ist in 24 Stunden trocken. (Barruel und Jean, Dingler's Journ. 128, 374; Dr. Schubert, ib. 132, 76.)

Nach Dr. J. Hoffmann soll man 1 Lth. borsaures Manganoxydul von weißer Farbe, welches aus einer kalten Lösung gefällt ist, mit etwas Oel anreiben, dann 2 Maß altes Leinöl zusetzen und in einem kupfernen oder zinnernen Kessel zwei bis drei Tage lang nicht über 100° C. erhitzen. (Dingler's Journ. 145, 450.)

Oder: 6 Loth borsaures Manganoxydul werden mit ½ Pfd. gutem Leinöl zu einer dünnen Masse angerieben und zu 49½ Pfd. siedendem Leinöl gefügt, worauf man noch einmal aufkochen läßt; hierauf wird der Firniß in einen Ballon gegeben und 14 Tage stehen gelassen, worauf er vollständig klar erscheint und verwandt werden kann. (Dingler's Journ. 174, 165.)

Um die Buchdruckerschwärze rascher trocknen zu machen, reibt de la Rue 100 Th. davon mit 1 Th. borsaurem Manganoxydul in der Kälte zusammen und bewahrt sie vor dem Gebrauch ungefähr vier Wochen lang auf, damit das borsaure Salz auf die Fette wirken könne. Oder man vermischt 50 bis 60 Th. des zur Schwärze bestimmten Firnisses, nachdem man ihn auf 350° erhitzt hat, allmälig mit 1 Th. des Salzes und rührt drei bis vier Stunden lang. (Dingler's Journ. 141, 317.)

Unter dem Namen Siccatif zumatique wird von Paris aus eine Substanz in den Handel gebracht, von der ein Zusatz von 2½ Proc. zu einer Zinkölfarbe diese in 24 Stunden trocknen macht. Es ist nach einer Untersuchung von Bolley ein Gemenge von 95 Th. Zinkweiß und 5 Th. borsaurem Manganoxydul. (Dingler's Journ. 141, 398.)

Nach einer anderen Mittheilung soll reines Manganoxyd oder Manganoxydhydrat, in einer Quantität von ⅛ Proc. gelinde mit dem Oel erwärmt, dieselben

Dienste leisten, wie das borsaure Salz. (Dingler's Journ. 142, 452.)

Nach O. Heumann stellt man ein sehr rasch trocknendes Oel, welches für Anstrichfarben den Zusatz von Terpentinöl ganz entbehrlich macht, dar, indem man 1 Maß Leinöl mit ½ Lth. Manganoxydhydrat bis zum schwachen Rauchen erwärmt und es bei dieser Temperatur ¼ bis ½ Stunde lang erhält. (Dingler's Journ. 149, 200.)

Einen Oelfirniß, der zum Aufkleben des Goldes oder des Wollscheerfels in der Tapetenfabrikation benutzt wird, stellt man nach Varrentrapp dar, indem man eine Leinölbleiseife in Terpentinöl löst. Man erhitzt zu dem Zwecke Leinöl zwei bis drei Stunden lang auf 200°, kocht es dann mit Kali- oder Natronlauge zu Seife, wobei darauf zu sehen ist, daß nicht viel überschüssiges Alkali angewendet werde; oder man salzt die Seife aus, trennt die Lauge, löst die Seife wieder in viel Wasser und versetzt dieses, so lange sich ein Niederschlag bildet, mit Bleiessig (basisch essigsaurem Bleioxyd). Es bildet sich eine harzige Masse, die auf dem Wasser schwimmt und sich zusammenballt; man knetet sie mit heißem Wasser aus, drückt sie gut aus und löst sie in so viel Terpentinöl, daß eine für den Drucker passende Farbe gebildet wird. (Dingler's Journ. 108, 74.)

Ein schwarzer elastischer Lack, namentlich zum Lackiren von Ledergegenständen geeignet, Blaulack, wird nach Wiederhold folgendermaßen dargestellt:

Man kocht Leinöl mit Berlinerblau. Das Oel färbt sich dabei tief dunkelbraun und wird dickflüssiger unter Entwicklung verschiedener Gase. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis der Firniß die erfahrungsgemäße erforderliche Consistenz erlangt hat, dann läßt man ihn erkalten und einige Zeit stehen, wodurch sich ein Bodensatz bildet. Mit dem flüssigen Theil wird das Leder angestrichen und in den Lackiröfen einer Temperatur von ca. 30 bis 38° C. ausgesetzt. Hierdurch erhält der Lack seine eigenthümliche Consistenz und den bekannten prachtvollen Glanz.

Der beim Kochen des Lacks sich abscheidende Bodensatz besteht aus unverändertem Berlinerblau, umhüllt von einer in Terpentinöl löslichen harzigen Substanz. Löst man diese in Terpentinöl, so kann das Berlinerblau von Neuem benutzt werden. Oder man kann den Lacksatz zuerst mit kohlensaurem Natron auskochen, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltriren, auswaschen, das Ungelöste in Salzsäure lösen und dann beide Flüssigkeiten vermischen, wobei das Berlinerblau regenerirt wird. (Dingler's Journ. 168, 457; 169, 147.)

Fetter Copallack wird nach Heeren auf folgende Weise bereitet:

Man bedarf dazu zwei Kessel von angemessener Größe, von denen der eine zum Kochen des Leinöls, der andere zum Schmelzen des Copals dient. Man bringt zuerst den Oelkessel mit 80 Pfd. Leinöl auf seinen Ofen und macht Feuer darunter an. Während das Oel sich allmälig erwärmt, wägt man den erforderlichen Copal in gleichen Portionen zu je 8 Pfd. ab, giebt dann eine davon in den Copaltopf und macht Feuer darunter an. In Zeit von drei Minuten, wenn anders das Feuer lebhaft brennt, fängt der Copal zu schmelzen und zu rauchen an. Man rührt ihn nun beständig um und sucht die Stücke so viel wie möglich zu zerkleinern. Zum Schmelzen von 8 Pfd. Copal sind durchschnittlich 15 bis 20 Minuten erforderlich, wo er dann wie klares Oel fließt, doch richtet sich die Zeit sehr nach der Lebhaftigkeit des Feuers und der Geschicklichkeit, mit welcher der Arbeiter den ganzen Proceß zu leiten versteht. Während der ersten 12 Minuten, nachdem der Copal zu schmelzen angefangen hat, muß ein zur Beaufsichtigung des Oels angestellter Gehülfe mit dem Erwärmen desselben so weit vorgerückt sein, daß es gelinde zu kochen anfängt, denn es ist zum Gelingen des Firnisses sehr wesentlich, daß Oel und Harz beim Vermischen genau die richtige Temperatur haben. Zeigt nun das Oel durch das anfangende Aufwallen die richtige Temperatur an, so fassen beide Leute den Oelkessel an den Handhaben, heben ihn gerade in die Höhe und setzen ihn auf eine Schicht Asche. Der Arbeiter wendet sich nun sofort wieder nach dem Copaltopf, während der Gehülfe drei kupferne Löffel voll (etwa 15 Pfd.) des gekochten Oels in ein Gießbecken füllt und dieses, um es warm zu halten, auf den Ofen neben dem Copaltopf aufstellt. Wenn nun der Copal so weit geschmolzen ist, daß die vollständige Schmelzung in wenigen Minuten bevorsteht, so giebt er dem Gehülfen ein Zeichen, der alsdann das Gießbecken mit beiden Händen, die eine unter dem Boden, die andere an dem Handgriff, ergreift, den Ausguß über den Rand des Copaltopfes legt und wartet, bis der andere ihm einzugießen befiehlt. Die 15 Pfd. Oel des Gießbeckens werden nun unter stetem Umrühren zu dem geschmolzenen Copal gegeben, der Topf aber noch auf dem Feuer gelassen, bis die Mischung ganz vollständig erhitzt ist und ein Tropfen, auf eine Glasplatte gebracht, ganz klar erscheint. Ist dieser Punkt erreicht, so hebt man den Topf vom Feuer und stellt ihn vorläufig auf eine gemauerte Bühne, während der Gehülfe wieder drei Löffel voll Oel (15 Pfd.) aus dem Oelkessel in das Gießbecken und eben so viel zu einer dritten Copalschmelzung in ein zweites Becken füllt, so daß nach dem dreimaligen Ausfüllen von 15 Pfd. in dem Oelkessel von den anfänglichen 80 Pfd. nur noch 35 Pfd. zurückbleiben. Der Arbeiter ergreift nun den Copaltopf mit der Mischung der 8 Pfd. Copal und den ersten 15 Pfd. Oel, legt den Rand desselben über den des Oelkessels und läßt den Inhalt zu jenen 35 Pfd. Oel hinzufließen; um den Inhalt völlig ausfließen zu lassen, wendet er ihn zuletzt völlig um und hält ihn so etwa eine Minute lang. Während dieser Operation muß der Gehülfe mit einem starken hölzernen Deckel in Bereitschaft stehen, um, falls das Oel während des Eingießens des Copals Feuer fangen sollte, den Kessel sofort zu bedecken. Wenn nur der Copaltopf im Innern zu brennen anfängt, so hat dieses weniger zu bedeuten, weil die Flamme von selber wieder verlöscht, wenn man nur den Topf fortwährend in der umgekehrten Stellung erhält. Brennt aber das Oel im Kessel, so kann dieses nur durch festes Auflegen des Deckels ausgelöscht werden.

Gleich nachdem der Copaltopf entleert ist, giebt der Arbeiter 5 Pfd. Terpentinöl hinzu, wäscht mittelst eines

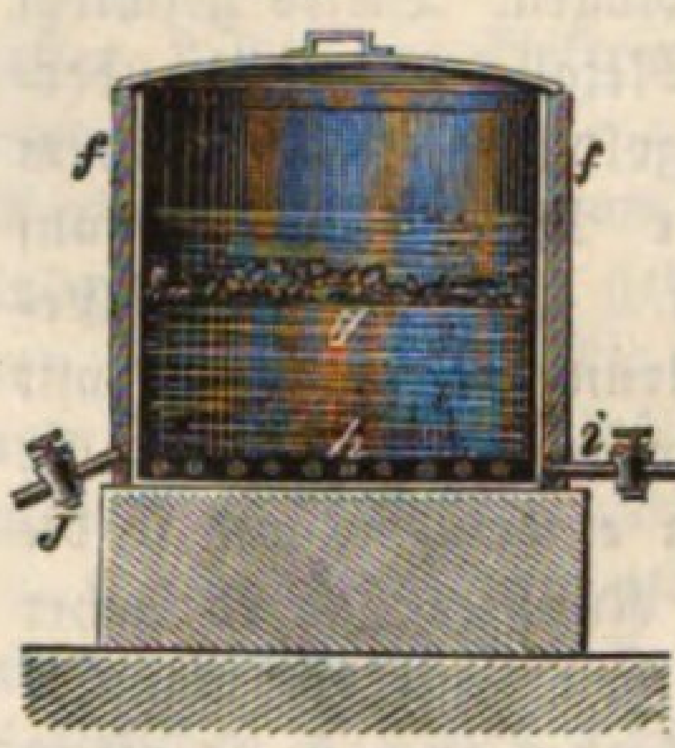
Läppchens die Wände des Topfes so rein wie möglich und gießt das Oel in eine zinnerne Schale, um es später noch zu benutzen; mit einem anderen Läppchen trocknet er den Topf vollständig ab, giebt wieder 8 Pfd. Copal hinein, um ihn wieder zum Schmelzen zu bringen, ihn dann mit 15 Pfd. Oel zu mischen, die Mischung in den Oelkessel zu geben und endlich noch zum dritten Male 8 Pfd. Copal auf die nämliche Art hinzuzugeben. Man hat nun also eine Auflösung von 24 Pfd. Copal in 80 Pfd. Leinöl. Diese wird in dem Oelkessel wieder zum Feuer gebracht und so stark erhitzt, daß sich die Oberfläche mit einem Schaum bedeckt, der plötzlich zu steigen beginnt. Ist dieser bis zu den Nieten der Handgriffe gestiegen, so wird der Kessel rasch vom Feuer abgehoben und auf die Asche gestellt und nun die benöthigte Bleiglätte, falls solche angewandt werden soll, langsam und in kleinen Portionen eingerührt. Ist der Schaum gesunken, so bringt man den Kessel wieder auf das Feuer, setzt die noch vorhandene Bleiglätte allmälig hinzu und hebt jedes Mal, wenn der Schaum bis an den Rand zu steigen droht, den Kessel vom Feuer. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß, wenn das Feuer im guten Gange ist, die zum Kochen nöthige Zeit, von dem dritten und letzten Copalzusatz an gerechnet, etwa $3\frac{1}{2}$ bis 4 Stunden beträgt. Indessen darf sich, zumal ein Anfänger keineswegs nach der Zeit richten, da diese nach dem Wetter, der Beschaffenheit des Oels, des Copals und der Glätte, sowie nach der größeren oder geringeren Lebhaftigkeit des Feuers sich richten muß. Wenn daher das Kochen etwa drei Stunden fortgesetzt ist, nimmt man eine Probe und läßt sie auf eine Glasplatte tropfen. Zeigt diese beim Erkalten eine ziemlich feste und fadenziehende Consistenz, so ist die Kochung beendigt, der Kessel wird nun vom Feuer genommen und der Inhalt so lange gerührt, bis er hinlänglich abgekühlt ist, um den letzten Zusatz, nämlich das Terpentinöl, zu erhalten. Die zu diesem Abkühlen nöthige Zeit richtet sich gleichfalls nach Umständen; im Winter reicht eine halbe Stunde hin, im Sommer oft kaum ein ganze.

Der Zusatz des Terpentinöls muß unter stetem Umrühren gegeben werden; die Menge hängt wieder von Umständen ab. War der Copal sehr gut und ist die Schmelzung vollständig und richtig von Statten gegangen, so verträgt der Firniß wohl 150 Pfd. Terpentinöl; im entgegengesetzten Falle muß der Zusatz auf 120 Pfd., ja noch weniger beschränkt werden. Es müssen daher von Zeit zu Zeit Proben gemacht werden, die darin bestehen, daß man eine flache Schale nimmt und eine Portion Firniß hineingießt. Wenn dieser erkaltet ist, so erkennt man leicht an seiner Consistenz, ob er eines ferneren Zusatzes von Terpentinöl bedarf oder nicht.

Die Mischung von Firniß und Terpentinöl kann nicht in dem Siedekessel geschehen, indem dieser nicht geräumig genug dazu ist; sondern es muß ein besonderer Kessel dazu vorhanden sein, in welchen man zuerst den Firniß füllt und dann das Terpentinöl hinzugiebt. Schließlich wird der Siedekessel zuerst mit dem Terpentinöl, welches zum Ausspülen des Copaltopfes diente, sorgfältig ausgewischt, hierauf mit einem wollenen, in Bimsteinpulver getauchten Lappen blank gescheuert. Auf dieselbe Art werden alle übrigen gebrauchten Apparate und Werkzeuge geputzt, dann noch mit reinem Terpentinöl nachgespült und endlich mit reinen Läppchen vollständig getrocknet. (Karmarsch und Heeren's Wörterbuch Bd. I. S. 796.)

Wenn man den Copal nach dem Verfahren von Violette geschmolzen und destillirt hat, so ist die Bereitung des Firnisses weit einfacher und leichter. Die Lösung des Copals geht schon in der Kälte vor sich, sie wird aber durch Erwärmung bis etwa auf 100° C. sehr beschleunigt. 100 Kilogrm. Leinöl und 300 Kilogrm. Terpentinöl werden in einem Gefäß durch eine Dampfschlange gelinde erwärmt und mit 100 Kilogrm. präparirtem Copal versetzt, der sich dann ungemein leicht löst. Am zweckmäßigsten bedient man sich dazu des in Fig. 684 dargestellten Apparats. *ff* ist ein kupferner, mit einem hölzernen Mantel umgebener und mit einem Deckel verschlossener cylindrischer Kessel, in dessen Mitte ein Metallsieb ruht, auf welches man den Copal legt und dann das erforderliche Oel zugießt. Am Boden des Kessels liegt ein Schlangenrohr *h*, welches durch das Rohr *i* mit dem Dampfkessel in Verbindung steht. Die Lösung geschieht in dem Apparate ganz ohne jede äußere Beihülfe, ohne daß Terpentinöl verdampft, ohne jegliche Gefahr der Entzündung. Sobald aller Copal gelöst ist, läßt man den fertigen Firniß durch das Rohr und den Hahn *j* abfließen und kann den Apparat sofort wieder von Neuem benutzen.

Fig. 684.



Einen guten farblosen Copalfirniß erhält man auch nach Leifel nach folgender Vorschrift:

Man nehme $\frac{1}{2}$ Pfd. gepulverten ostindischen Copal, 3 Pfd. Terpentinöl, $\frac{1}{2}$ Pfd. Leinölfirniß, $\frac{1}{2}$ Pfd. grobes Glaspulver. Der gepulverte Copal muß wenigstens 6 Wochen lang an einem sehr trocknen Orte an der Luft ausgebreitet werden, bevor er angewendet wird; alsdann vermischt man denselben mit dem Glaspulver, thut die Mischung in eine Glasflasche, welche oben eine weite Oeffnung haben muß, und gießt das Terpentinöl hinzu; nun stellt man die Flasche in ein Sandbad und erhitzt das Oel unter fortwährendem Umrühren bis zum Kochen. Neben die Flasche setzt man eine andere Flasche mit dem Leinölfirniß und mischt dieses, nachdem es Siedhitze erreicht hat, nach und nach mit der Copallösung. Hierauf seihet man den fertigen Firniß durch ein leinenes Tuch. Der auf solche Weise bereitete Firniß ist wasserhell und von ausgezeichneter Güte und für alle feineren Gegenstände, für feinere helle Farben in der Oelmalerei anwendbar. (Dingler's Journ. 155, 237.)

Bernsteinfirniß. Eine Lösung von geschmolzenem oder rohem Bernstein in Chloroform wird von Landerer und Diamond empfohlen, von Letzterem zum Ueberziehen von Photographien auf Collodium; kalt aufgetragen trocknet er augenblicklich und wird so starr, daß er kaum vom Glase zu unterscheiden ist. (Dingler's Journ. 151, 78; 133, 313.)

Bernsteinfirniß zum Ueberziehen der Möbeln:

18 Lth. Bernstein und 1 Eßlöffel Terpentinöl werden in einem Gefäße so lange über freiem Feuer erhitzt, bis der Bernstein geschmolzen ist. Nachdem sich die Masse etwas abgekühlt hat, setzt man derselben unter beständigem Umrühren nach und nach 24 Lth. etwas erwärmtes Terpentinöl zu, erhitzt eine kurze Zeit zum Sieden und fügt endlich 7 bis 8 Lth. guten Leinölfirniß zu.

Oder: 8 Lth. gepulverter Bernstein, 12 Lth. Terpentinöl und 10 Lth. gut trocknender Leinölfirniß werden im Wasserbade erwärmt, bis Alles gelöst ist.

Oder: 10 Lth. Bernstein werden geschmolzen, mit 9 Lth. Leinölfirniß gemischt und in 32 Lth. warmem Terpentinöl gelöst. Nach dem Erkalten setzt man 2 Lth. Bleiweiß zu, läßt mehrere Tage lang an einem warmen Orte stehen und filtrirt. (Dingler's Journ. 101, 54.)

Stohmann.

Galvanoplastik.

Galvanoplastik. Die Galvanoplastik bezweckt, Metalle aus ihren Lösungen in regulinischer Form mit Hülfe der Elektricität niederzuschlagen. Dieses geschieht entweder, indem man unedle Metalle mit edlen überzieht — Versilberung und Vergoldung — oder indem man die Metalle während ihrer Abscheidung sich auf oder in Modellen ablagern läßt. Man erhält so Gebilde, welche die feinsten Radirungen der Nadel mit aller Schärfe und Genauigkeit wiedergeben, die in alle, auch die geringsten Vertiefungen eindringen und so die schärfste Copie darstellen. Der Künstler hat es daher in seiner Gewalt, seine Werke theils auf die mannigfachste Weise zu verzieren, theils aber auch sie so oft zu vervielfältigen, daß Kunstgegenstände, deren Besitz früher das ausschließliche Privilegium Reicher war, auch jetzt dem minder Begüterten zugänglich sind. Diese Kunst ist aber nicht auf die Darstellung von Luxusgegenständen angewiesen, sondern dient jetzt in vielen ihrer Anwendungen zur Verbreitung der Wissenschaften und zur Entwicklung der allgemeinen Bildung, indem man sie dazu anwendet, uns Bilder des Pflanzen- und des Naturreichs zu liefern, welche schärfer sind, als ein Stichel sie zeichnen und ein Pinsel sie malen kann.

Wir verdanken die technische Anwendung und die Nutzbarmachung des galvanischen Stromes Jacobi in Petersburg. Derselbe hatte, wie schon Mancher vor ihm, beobachtet, daß in der Daniell'schen Batterie am Kupferpole stets Kupfer abgeschieden würde, sich an die innere Oberfläche des kupfernen Cylinders anlege und nachdem es von diesem abgelöst, genau alle Vertiefungen desselben wiedergebe. Er hatte den glücklichen Gedanken, dieses Verhalten zum Copiren von Münzen, Medaillen und kleinen Ornamenten zu benutzen. Seine Entdeckung machte ein gewaltiges Aufsehen und verbreitete sich bald durch alle Kreise der Gesellschaft, da man in Stand gesetzt war, mit einem Stückchen Kupfer, Zink oder selbst altem Eisen die seltensten Medaillen, Münzen u. s. w. zu copiren. Die Wissenschaft und Technik gingen mit einander Hand in Hand und strebten dahin, diese Kunst zu vervollkommnen. Die Herren Elkington in Birmingham und Ruolz in Paris legten ihre Arbeiten der französischen Akademie vor, sie wurden von Dumas geprüft und der Benutzung der Welt übergeben.

Die Vergoldung und Versilberung wurde von de la Rive in Genf zuerst praktisch ausgeführt, nachdem schon im Jahre 1805 von Brugnatelli durch Experimente darauf hingewiesen war.

Ein Engländer Namens Spencer streitet mit Jacobi um die Priorität der Erfindung; es scheint indessen, daß beide, ohne von einander Kenntniß zu haben, die Entdeckung selbstständig und gleichzeitig gemacht hätten, während Jacobi das Verdienst gebührt, sie zuerst in die Wissenschaft eingeführt zu haben.

Ehe wir zu den praktischen Operationen übergehen, wollen wir eine kurze Beschreibung des Wesens des Galvanismus geben. Der galvanische Strom unterscheidet sich von der Elektricität durch Nichts. Nur ihre Entstehung ist verschieden. Die Ströme, welche erzeugt werden, wenn man einen Glasstab oder eine Stange Siegellack mit einem seidenen Tuche reibt, nennt man elektrische, die, welche durch chemische Zersetzung oder durch den Contact zweier verschiedener Metalle gebildet werden, galvanische. Man verwendet daher in der Galvanoplastik dieselben Kräfte, deren Effecte wir im Blitze des Himmels sehen, durch die Maschine des Physikers wahrnehmen und durch die wir, mittelst des Telegraphes, im Augenblicke unsere Nachrichten in ferne Länder senden.

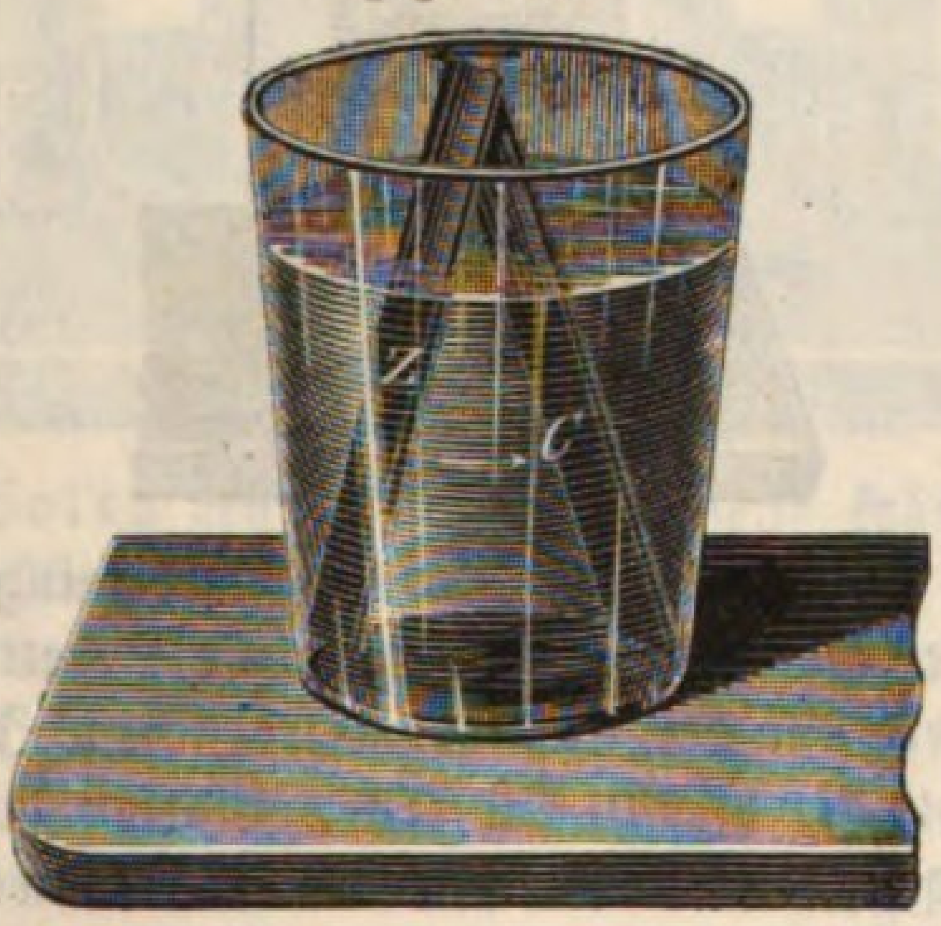
Im Jahre 1791 beobachtete Galvani, Professor in Bologna, eigenthümliche Zuckungen an den Schenkeln von todten Fröschen, welche er, nachdem er sie secirt hatte, mit kupfernen Haken an dem eisernen Geländer eines Balcons aufgehängt hatte. Die Zuckungen zeigten sich nicht, wenn die kupfernen Haken mit dem Eisen in Berührung blieben, so oft der Contact aber unterbrochen und dann wieder hergestellt ward, stellte die Bewegung sich von Neuem ein. Nach seiner Meinung wurden die Zuckungen durch eine Flüssigkeit hervorgebracht, welche vermittelst einer äußeren Leitung von den Nerven zu den Muskeln überströmt; sie befindet sich in den Nerven, passirt durch den Kupferhaken und das Eisen und geht von demselben in dem Momente auf die Muskeln über, in welchem sie das Eisen berühren. Er glaubte die Ursachen daher durch einen thierischen Magnetismus erklären zu können und war wohl der Erste, welcher die Idee desselben anregte.

Diese Versuche wurden in fast allen Ländern wiederholt, diese Speculationen fanden weite Verbreitung, bis auch Volta in Pavia sich damit beschäftigte, welcher bald fand, daß das Fluidum nicht im thierischen Körper, sondern durch den Contact der verschiedenen Metalle be-

wirkt würde und daß dadurch dieselben Kräfte, welche in der Elektricität thätig sind, entständen. Hierauf weiter fortbauend, construirte er im Jahre 1800 den Apparat, welcher noch heute unter dem Namen der **Volta'schen Säule** bekannt ist. Alle unsere galvanischen Batterien, in welcher Form sie auch sein mögen, sind nur Modificationen dieses Instruments.

Um die Wirkung der galvanischen Apparate zu zeigen, braucht man nur zwei Platten von verschiedenen Metallen in eine Flüssigkeit zu bringen, welche auf eins derselben eine größere chemische Wirkung, als auf das andere hat, und den Contact der beiden Metalle entweder innerhalb oder außerhalb der Flüssigkeit herzustellen. Wenn man z. B. eine Platte von Zink und eine andere von Kupfer in verdünnte Schwefelsäure taucht, welche in einem Glasgefäße enthalten ist, und anfangs die beiden Metalle sich nicht berühren läßt, so wird das Zink gelöst, während das Kupfer unverändert bleibt. An der Zinkplatte entwickelt sich Wasserstoffgas, durch Zersetzung der Schwefelsäure entstehend, während der Rest der Schwefelsäure das Zink als schwefelsaures Salz löst. Vereinigt man die beiden Platten dann, so daß sie sich berühren, wie in Fig. 685 gezeigt ist, so wird man sehen, daß die chemische Wirkung bedeutend verstärkt wird. Dies ist dadurch zu erklären, daß das elektrische Gleichgewicht während der Wirkung des Zinks

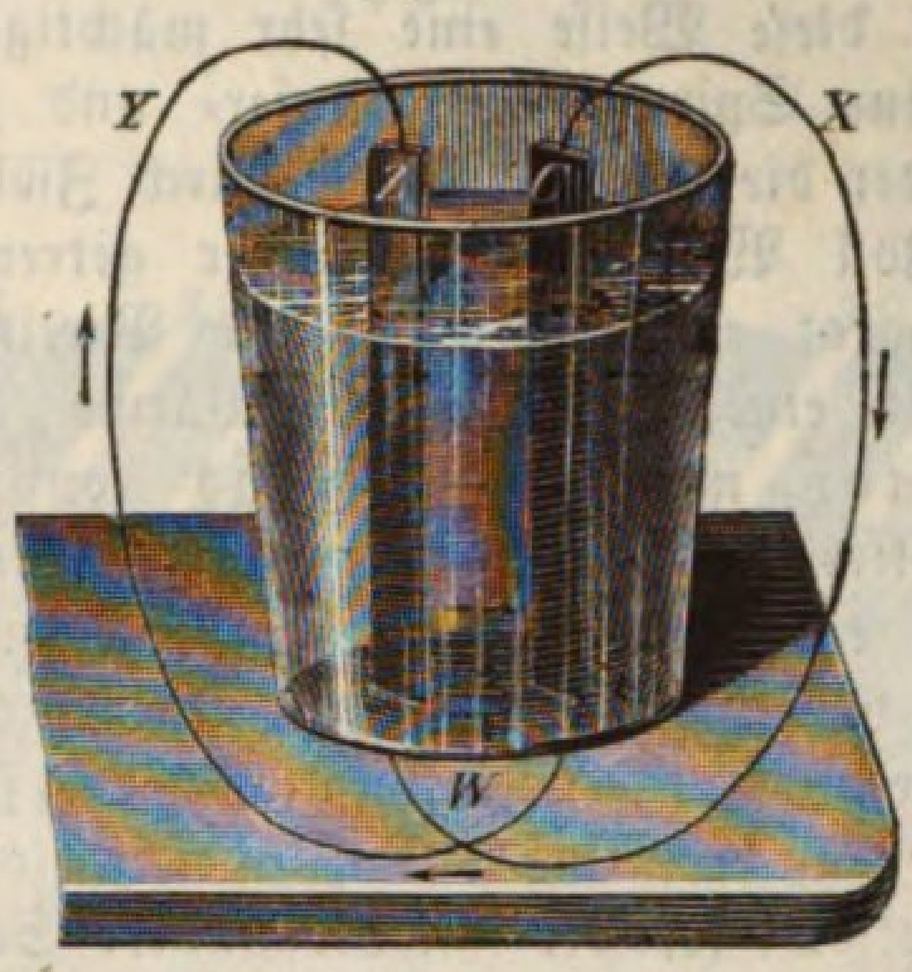
Fig. 685.



auf die Schwefelsäure zerstört wird; ein Theil der Elektricität geht in das Wasser über, während ein anderer sich im Zink anhäuft. Kommen die beiden Metalle aber in Berührung, so geht der elektrische Strom durch das Kupfer auf das Zink über und stellt so das Gleichgewicht wieder her. Die Strömungen dauern dann so lange, als noch Zink vorhanden ist. Das Wasserstoffgas wird aber nicht mehr an der Oberfläche des Zinks entbunden, sondern entwickelt sich an der Kupferplatte. Das Kupfer ist elektronegativ zum Zink, zieht den elektropositiven Wasserstoff an, während das negative Radical der Säure sich mit dem positiven Zink verbindet. Das Kupfer und das Zink in Berührung mit einer sauren Flüssigkeit bilden eine **einfache galvanische Kette**.

In diesem Experimente haben wir angenommen, daß die beiden Platten in wirklicher Berührung seien. Dieses ist indeß nicht erforderlich, sie brauchen nur durch irgend einen Körper, welcher die Elektricität leitet, verbunden zu werden. Dieses kann durch Drähte, welche an jeder der Platten angelöthet sind und sich außerhalb berühren, geschehen, wie in Fig. 686 gezeigt ist. Die Drähte können von irgend einem Metall sein, man gebraucht aber gewöhnlich das Kupfer, da dieses einer der

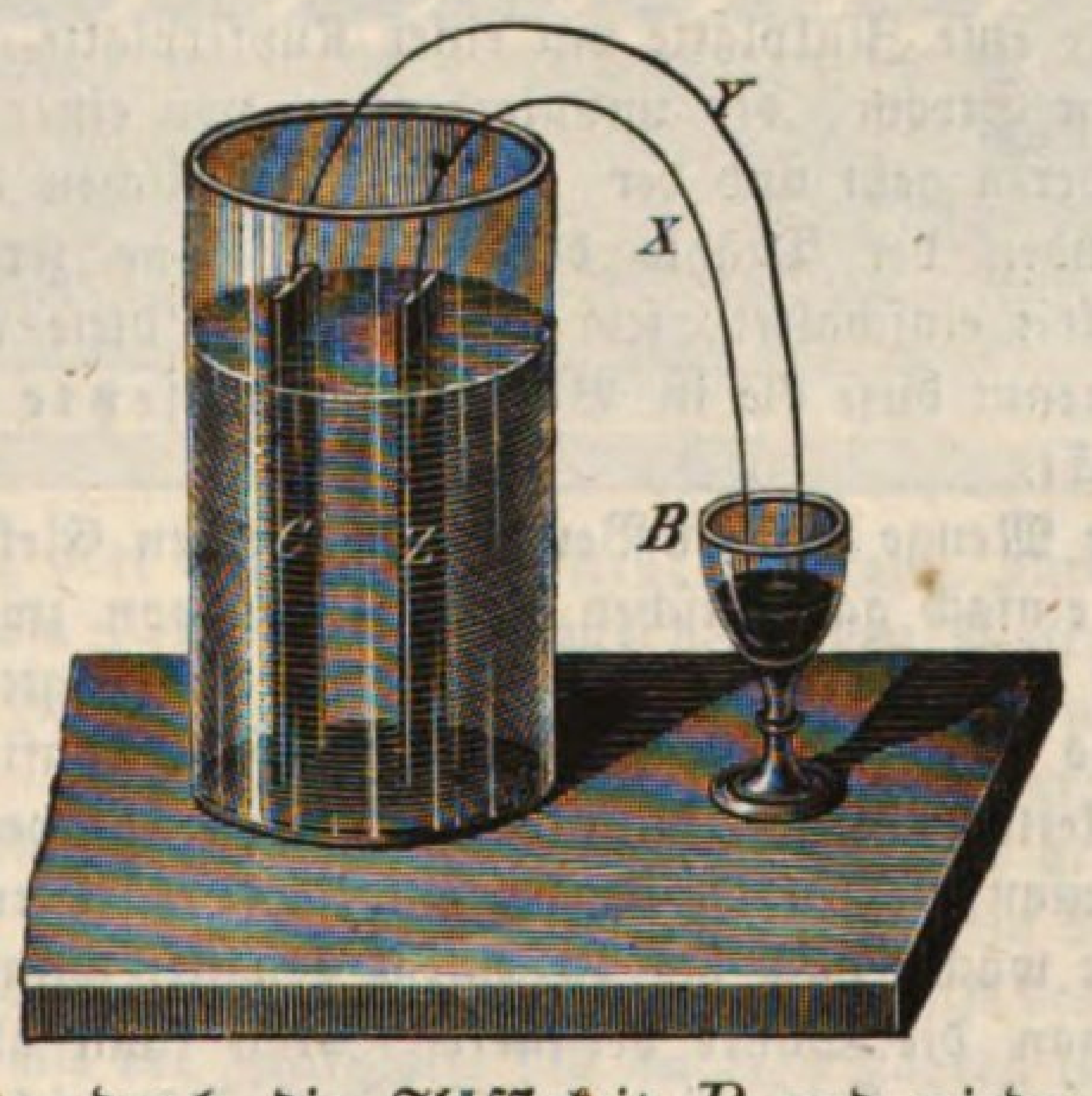
Fig. 686.



besten Leiter der Elektricität ist. Der Kreis der Kette wird auf diese Weise vergrößert, aber die chemische Wirkung und der Strom der Elektricität bleiben unverändert. Der letztere geht in der Richtung der Pfeile von dem Zink durch die Flüssigkeit auf das Kupfer über und kehrt durch die Drähte *X Y*, die sich bei *W* berühren, zu dem Zink zurück.

Die galvanische Kette wird durch diese Einrichtung nicht verändert. Die Drähte dienen nur als Leiter des elektrischen Stromes. Man kann durch die Drähte den Strom durch solche Körper gehen lassen, auf welche man die Elektricität wirken lassen will, oder, indem man die Verbindung der Drähte unterbricht, die Strömung nach Belieben aufheben und wieder herstellen. Wenn man z. B. den Contact der Drähte bei *W*, Fig. 686, abschneidet, so verschwindet der elektrische Strom. Bringt man die beiden Enden der Drähte, ohne daß sie sich berühren, in eine die Elektricität leitende Flüssigkeit, *B*, Fig. 687, so passirt der Strom durch den Draht

Fig. 687.



X dann durch die Flüssigkeit *B* und wieder zurück durch *Y*. Die Kette wird durch die Flüssigkeit *B* wieder geschlossen. Wenn der Strom hinreichend stark ist, so kann er manche Flüssigkeiten, wie z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzen und daher nennt man das Gefäß, in welchem die Flüssigkeit enthalten ist, die Zersetzungszelle. Derselbe Appa-

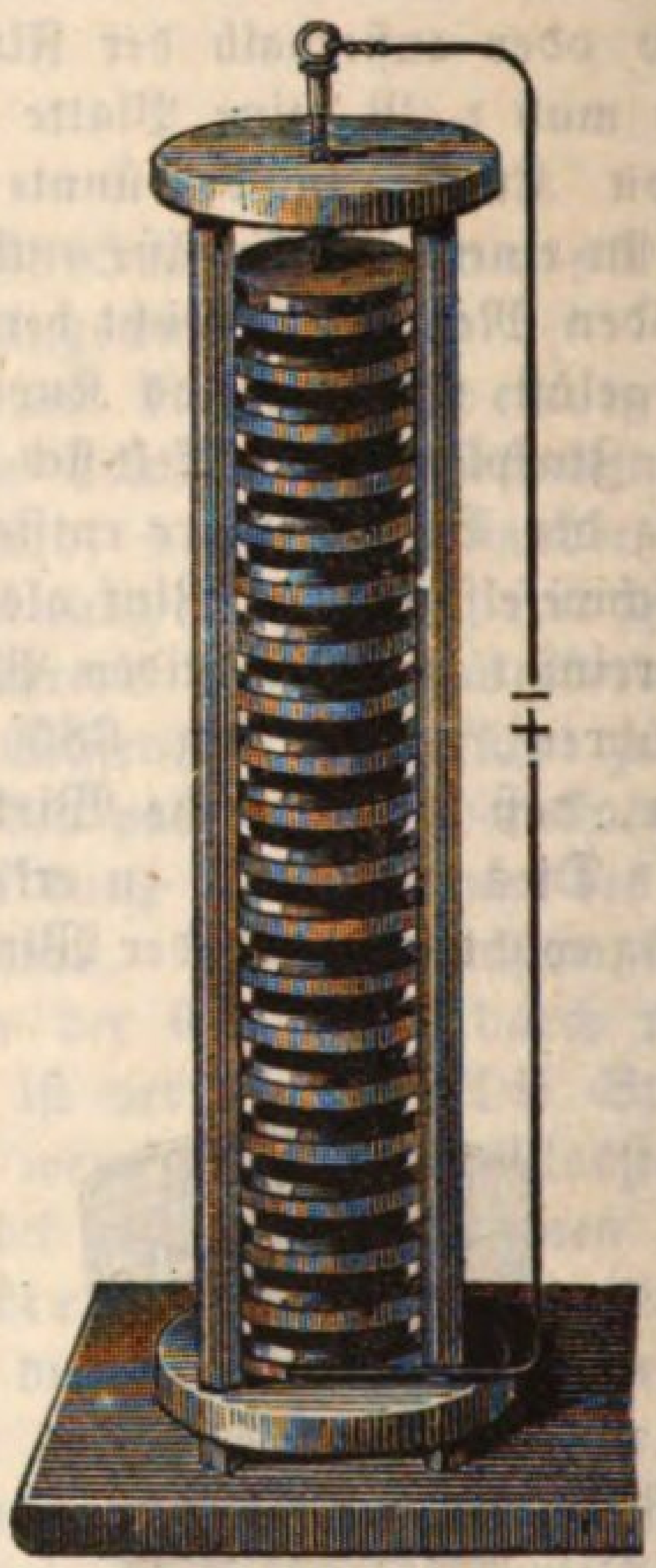
rat wird in größerem Maßstabe bei allen galvanoplastischen Operationen angewandt. Wenn die Platten klein sind, so ist die Quantität der Elektricität gering, sie wächst aber, wenn man die Platten vergrößert und ihre Zahl vermehrt. Dr. Hare in Philadelphia construirte auf diese Weise eine sehr mächtige Batterie, indem er eine Spirale von Kupfer- und Zinkblechen bildete, in der die beiden Metalle durch Zwischenräume von $\frac{1}{4}$ Zoll Weite von einander getrennt waren. Dieser Apparat entwickelte bei der Vereinigung der beiden Drähte eine so bedeutende Wärme, daß er ihn Calorimotor nannte. Pepys construirte eine ähnliche Batterie, indem er zwei Platten von Zink und Kupfer um einen hölzernen Cylinder wand und sie durch Seile von Pferdehaaren, also einer nicht leitenden Substanz trennte. Die Metallplatten waren jede 60 Fuß lang und 2 Fuß breit und wurden mittelst eines Krahnes in einen Bottich, welcher mit verdünnter Säure gefüllt war, hinabgelassen.

Obgleich man durch Vergrößerung der Oberflächen der Platten die Quantität der Elektricität bedeutend vermehren kann, so kann man doch mit einem einzigen Plattenpaar nur einen gewissen Grad der Intensität erreichen. Die Wirkungen der Elektricität sind sehr verschieden. Wenn man sie aus einer Kette, deren Plattenpaar z. B. eine Oberfläche von 10 Quadratfuß bildet, erhält, so wird die Elektricität leicht jeden Widerstand, der ihr geboten wird, überwinden. Die so gewonnene Quantität ist sehr groß, aber man hat keinen ruhigen Strom, sondern einen solchen, der sich stets Bahn zu brechen sucht und sich namentlich zur Darstellung des elektrischen Lichts und zur Anstellung von Glühversuchen, weniger aber zu chemischen Zersetzungen eignet. Man bezeichnet diese Art des Stromes wohl durch den Namen Tensions-Elektricität oder die elektromotorische Kraft. Theilt man die Oberfläche der Platten in viele einzelne Theile, so daß man eine beliebige Anzahl von Platten erhält, deren Gesammtoberfläche ebenfalls 10 Quadratfuß entspricht, und vereinigt je eine Zinkplatte mit einer Kupferplatte, so entsteht ein Strom, der ununterbrochen von einer Platte zur anderen geht und der, wenn man zwischen die beiden Enden der Drähte der Batterie eine zersetzbare Flüssigkeit einschaltet, sehr energisch auf diese reagirt. Man nennt diese die in Bewegung gesetzte Elektricität.

Die Menge der in Bewegung gesetzten Elektricität in der einfach galvanischen Kette hängt von zwei Umständen ab — erstens von der Größe der Platten und zweitens von der Natur und den Eigenschaften der Flüssigkeiten. Die Quantität wird nicht nur vermehrt, indem man die Oberfläche der Platten vergrößert, sondern sie wächst auch bis zu einem gewissen Grade, sobald man die Säure verstärkt. Man kann aber bei der einfachen Kette eine gewisse Intensität nicht überschreiten; sobald man stärkerer Ströme bedarf, muß man seine Zuflucht zu den zusammengesetzten galvanischen Ketten oder Batterien nehmen.

Der einfachste Apparat dieser Art ist die Volta'sche Säule. Volta entdeckte das Princip der Intensität, ndem er eine Anzahl von Plattenpaaren benutzte und diese mit einer Salzlösung oder einer Säure anfeuchtete. Im Jahre 1800 veröffentlichte er seine Versuche und beschrieb seinen Apparat. Er besteht aus einer Reihe von Plattenpaaren von verschiedenen Metallen, wie Kupfer und Zink, welche abwechselnd über einander geschichtet waren, jedoch so, daß die untere stets aus Kupfer, die obere stets aus Zink bestand. Jedes Plattenpaar war durch ein wollenes Tuch, welches mit Salzwasser befeuchtet war, getrennt. Diese Einrichtung ist in Fig. 688 dargestellt. Von der obersten Zink-

Fig. 688.



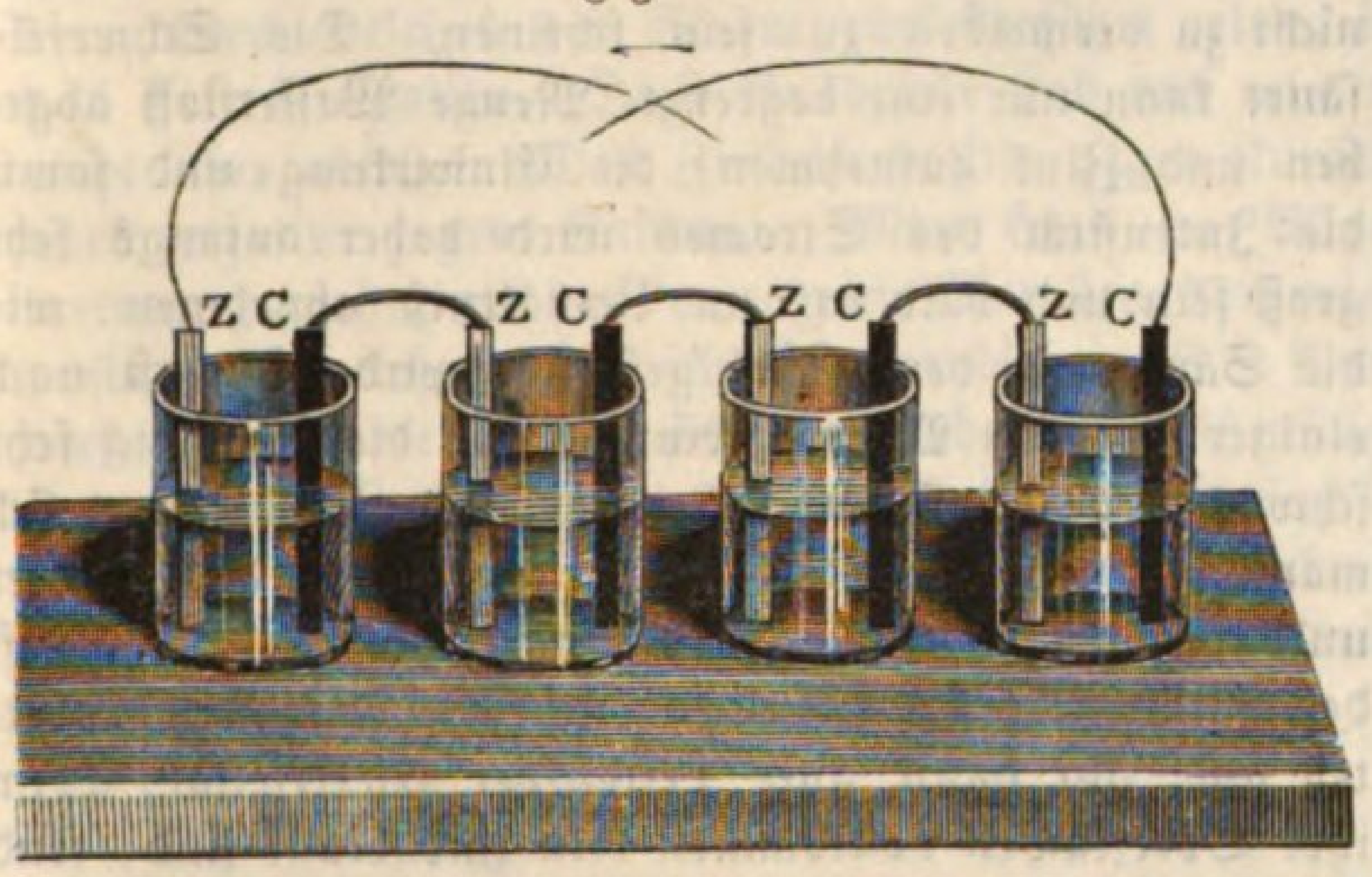
scheibe und der untersten Kupferscheibe gingen Drähte aus, welche bei ihrer Vereinigung die Kette schlossen, bei ihrer Trennung den Strom unterbrachen. In manchen Fällen ersetzte Volta die kupfernen Platten durch Silber und fand, daß dadurch die Kraft des Stromes vermehrt wurde. Wir werden später zeigen, daß man eine große Zahl verschiedener Metalle zu Erregern der Elektricität benutzen kann. Da das Kupfer und Zink aber die zugänglichsten Metalle sind, so ist man lange Zeit bei ihrem Gebrauche stehen geblieben. Die Volta'sche Säule gab Erscheinungen, welche von denen der gewöhnlichen Elektricität nicht abwichen. Indem man die Enden der Drähte — die Pole — mit feuchten Fingern berührte, erhielt man einen elektrischen Schlag, wie wenn man die äußere Belegung und den Knopf der Leydener Flasche berührt; wurden die Pole einander genähert, so fand eine Ausgleichung der Elektricität unter Funkenbildung Statt; das Elektrometer zeigte, wenn es zwischen die Pole eingeschaltet wurde, dieselbe Abstoßung der Goldblättchen, wie wir sie bei der Elektrisirmaschine beobachten können.

Bei der Construction der Säule fängt man damit an, zuerst die mit dem Drahte verbundene Kupferplatte hinzulegen, schichtet darauf die angefeuchtete Scheibe von Wolle, dann eine Zinkplatte, darüber Kupfer, dann wieder Wolle, Zink, Kupfer, Wolle, Zink,

Kupfer, wieder Wolle und schließt die Säule, indem man zuletzt die mit dem Draht versehene Zinkplatte auflegt.

Diese ist daher eine Multiplication der Plattenpaare der einfachen Kette, die wir in Fig. 686 dargestellt haben, wobei die mit Salzlösung befeuchteten wollenen Scheiben denselben Einfluß wie die Säure ausüben. Volta selbst änderte bald diese Construction ab, indem er eine Batterie durch Zusammenfügung von einer großen Anzahl solcher einfachen Ketten bildete. Er nannte seine Batterie den Becherapparat — la couronne des tasses —. Er bestand aus einer Reihe von Bechern oder Gläsern, welche eine Säure und zwei verschiedene Metallplatten enthielten. Er wählte dazu das Kupfer und das Zink und verband jede Kupferplatte des einen Bechers mit der Zinkplatte des nächsten, so daß die Zinkplatte des ersten Glases den einen, und die Kupferplatte des letzten Glases den anderen Pol bildeten. Diese Einrichtung ist in Fig. 689 dar-

Fig. 689.

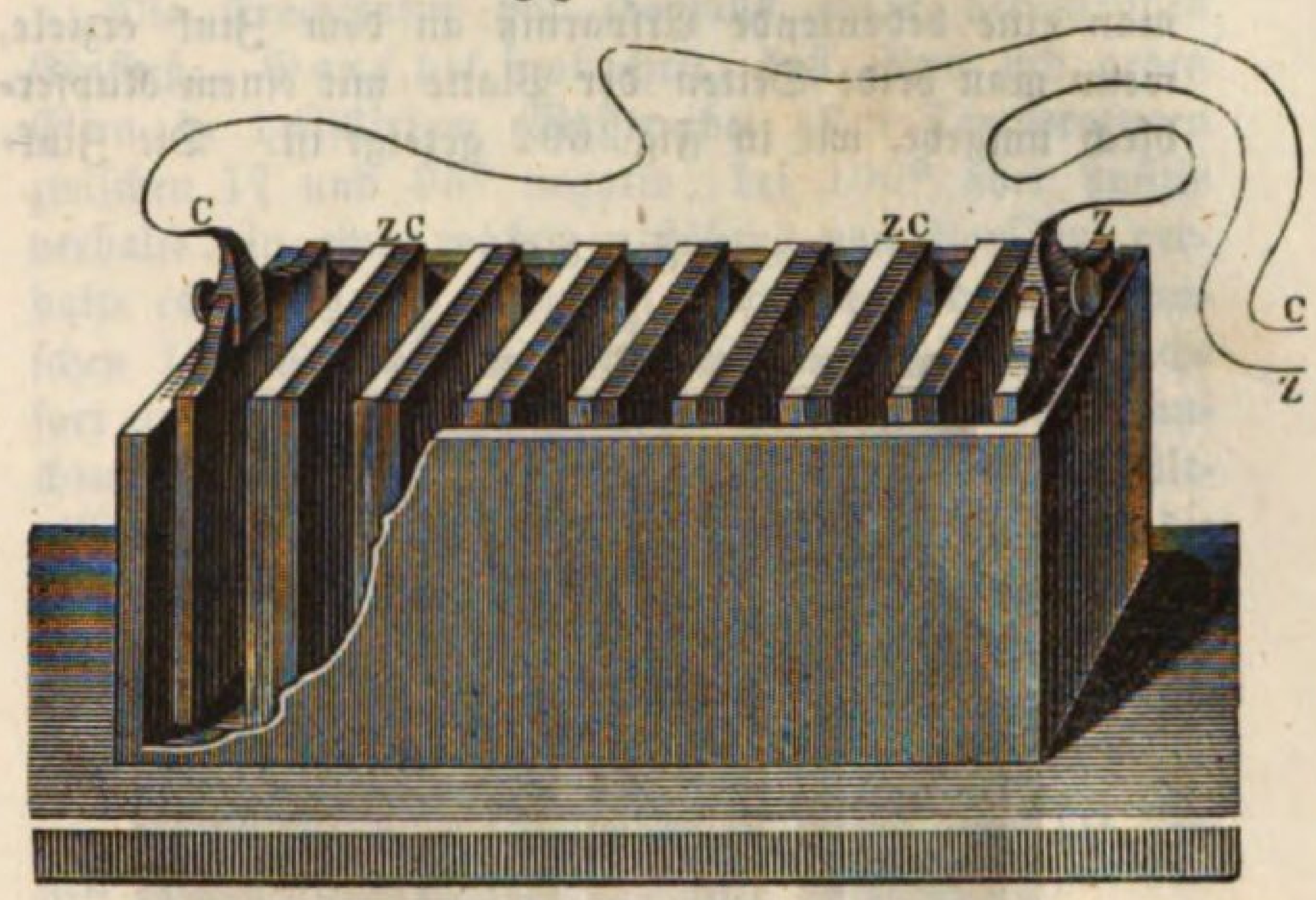


gestellt. Volta erhielt auf diese Weise kräftigere und namentlich länger andauernde Ströme, als mit seiner Säule. Durch diesen Apparat war die Erzeugung der galvanischen Ströme sehr erleichtert; es blieb seinen Nachfolgern nur übrig, die Details der Einrichtung zu verbessern, um so mit Aufwand von möglichst wenig Material und Mühe experimentiren zu können. Der erste Schritt in dieser Richtung geschah durch die Einführung von

Cruikshank's Batterie. Dieser adoptirte die Ideen Volta's und suchte die Berührung der Platten so innig als möglich zu machen, indem er je eine Kupfer- und eine Zinkplatte zusammenlöthete und diese in Rillen, welche in einem hölzernen, aber wasserdichten Trog eingeschnitten waren, einkittete. Die Platten waren viereckig und standen in einer Entfernung von $\frac{1}{4}$ Zoll von einander ab. Die Zwischenräume waren mit einer concentrirten Salzlösung oder einer verdünnten Säure gefüllt. Die Plattenpaare standen so, daß die sämmtlichen Kupferplatten der einen Seite, die Zinkplatten der anderen Seite des Troges zugekehrt waren. Die Batterie endigte daher an der einen Seite in einem Zinkpole, an der anderen Seite in einem Kupferpole, welche beide mit Drähten versehen waren, wie Fig. 690 zeigt, durch deren Berührung der Schluß der Kette hergestellt wurde.

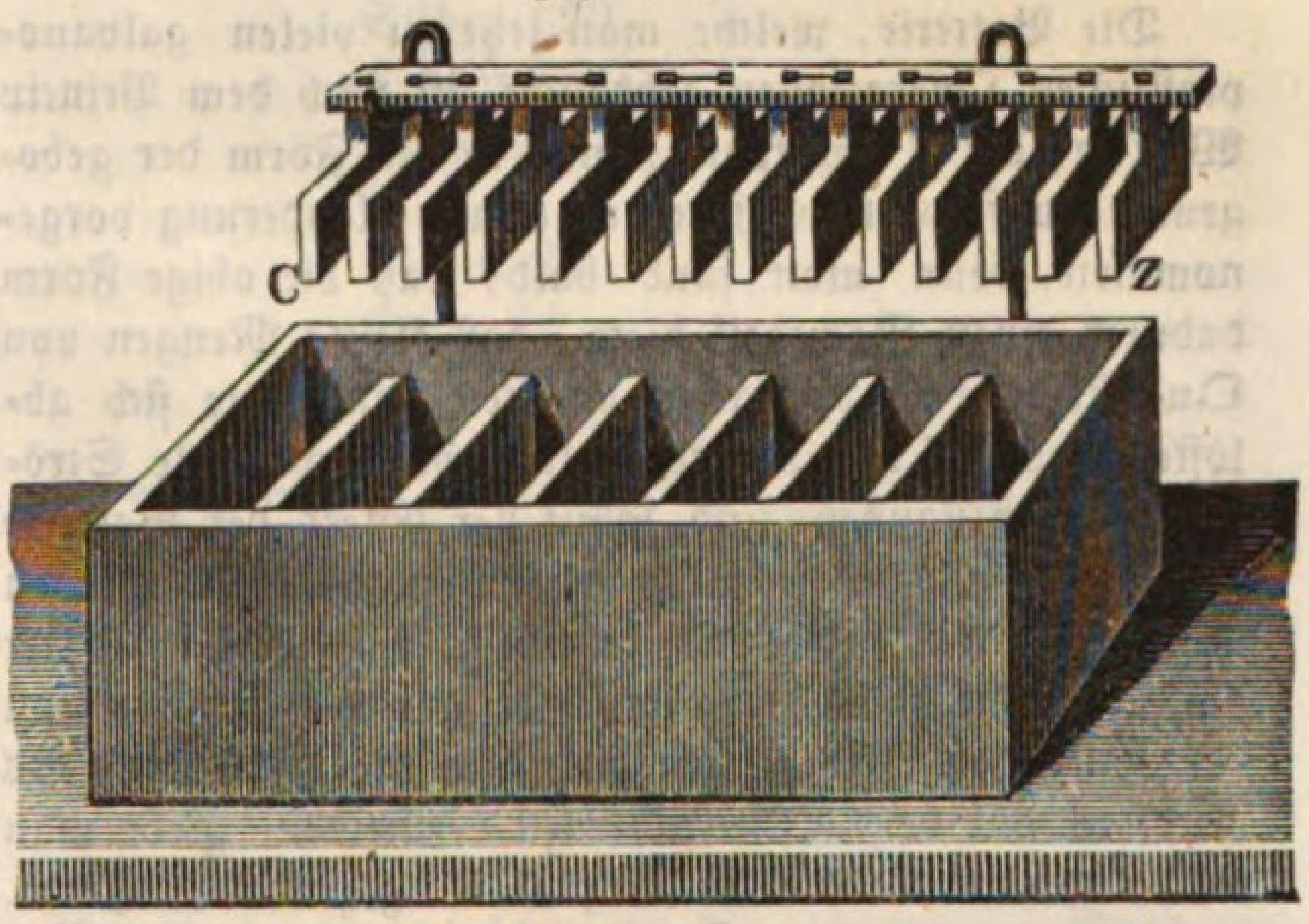
Babington's Batterie. Der vorhergehende Apparat war insofern eine Verbesserung der Volta'schen Becher, als man ihn leichter handhaben konnte, indem die sämmtlichen Plattenpaare sich in einem festen

Fig. 690.



Raume befanden. Er hatte aber den großen Nachtheil, daß man ihn schwer reinigen konnte, daß die Zinkplatten, sobald sie von der Säure zerstört waren, nur schwer zu ersetzen waren, daß man, um die Intensität des Stromes zu verringern, den ganzen Apparat entleeren mußte. Diese Schwierigkeiten wurden durch eine Modification des Apparats von Babington gehoben. In dieser Einrichtung, Fig. 691, ist der Trog, welcher

Fig. 691.

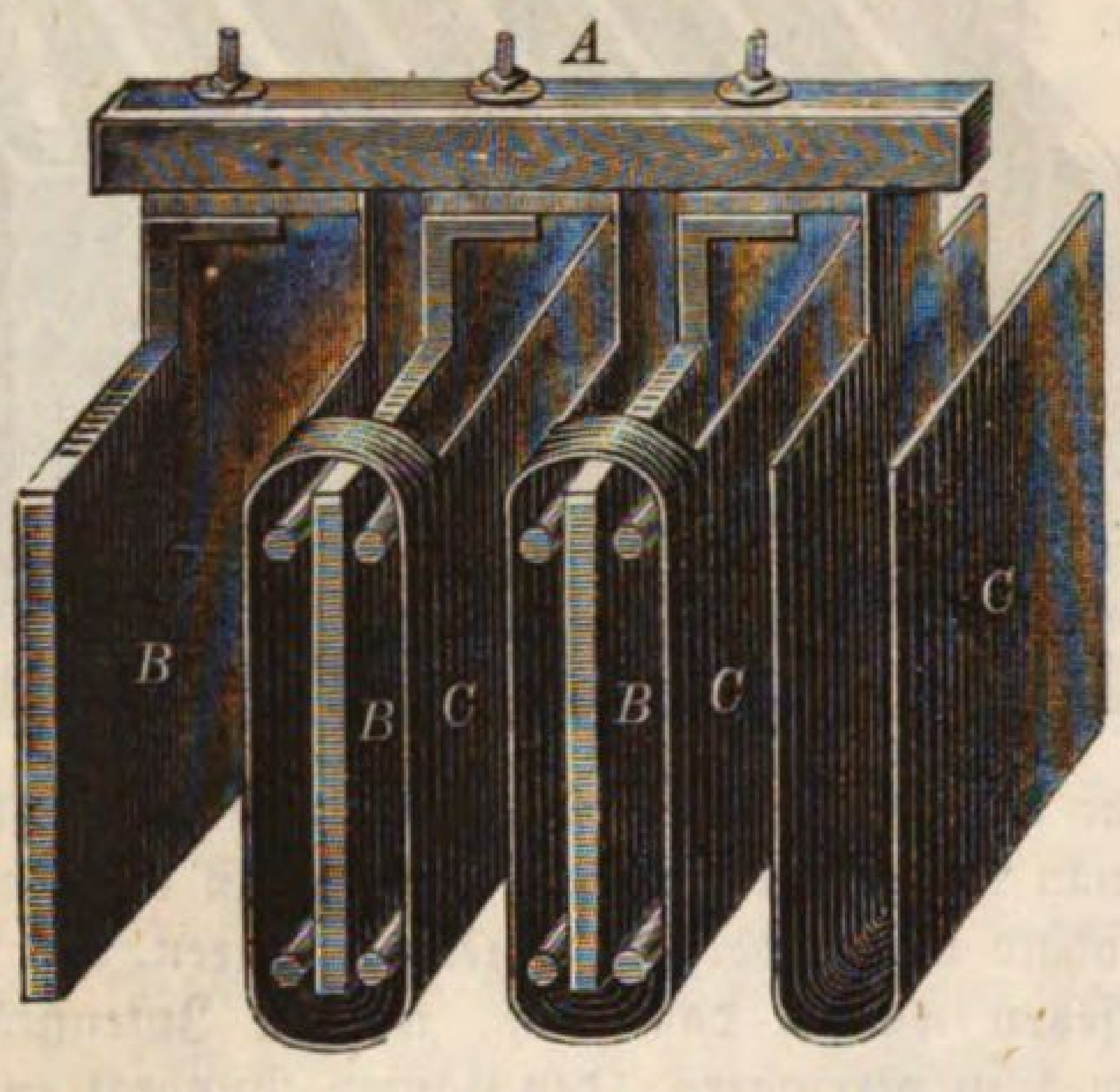


aus Holz oder Steingut dargestellt sein kann, durch eine Reihe von Zwischenwänden aus demselben Material in so viele Räume getheilt, als man Plattenpaare anwenden will. Aber anstatt daß diese an ihren Oberflächen zusammengelöthet sind, sind sie von einander getrennt in einer hölzernen Leiste befestigt und es ist ein Metallstreifen so angebracht, daß stets die Kupferplatte des einen Paares mit der Zinkplatte des anderen Paares in Verbindung gesetzt ist. Ein Hauptvortheil dieses Apparats besteht darin, daß die sämmtlichen Platten auf einmal in den Apparat gebracht und aus demselben herausgenommen werden können, so daß der Strom fast augenblicklich hergestellt werden kann. Ist eine Platte abgenutzt, so braucht man sie nur von der Leiste abzunehmen und durch eine neue zu ersetzen. Die Flüssigkeit

kann leicht erneuert werden, so daß man auf eine bequeme Weise mit diesem Apparate arbeiten kann.

Wollaston's Batterie. Die letzte Verbesserung der Kupfer-Zink-Batterie wurde durch Dr. Wollaston im Jahre 1815 eingeführt, indem er fand, daß man eine bedeutende Ersparniß an dem Zink erziele, wenn man beide Seiten der Platte mit einem Kupferblech umgebe, wie in Fig. 692 gezeigt ist. Die Zink-

Fig. 692.



platte ist mit einem rechtwinkligen Ansatze versehen, welcher mit der Kupferplatte der nächsten Zelle, deren oberes Ende ebenfalls gebogen ist, in Verbindung steht. Sonst ist die Einrichtung dieser Batterie der vorigen völlig analog.

Die Batterie, welche man jetzt zu vielen galvanoplastischen Operationen gebraucht, ist nach dem Princip Wollaston's construirt; nur in der Form der gebogenen Kupferplatten ist eine geringe Aenderung vorgenommen, denn man fand bald, daß die obige Form dadurch einen Nachtheil biete, daß kleine Mengen von Quecksilber von der amalgamirten Zinkplatte sich ablösten und auf das Kupfer fielen, wodurch locale Strömungen entstanden und somit der Effect der Batterie geschwächt wurde. Durch die Amalgamation werden die Zinkplatten bedeutend beschützt; wir werden später darauf zurückkommen, da wir hier nur die Construction der Batterien erklären wollen. Um die Berührung des Kupfers mit dem Quecksilber zu vermeiden, giebt man der Kupferplatte die in Fig. 693 gezeichnete Form.

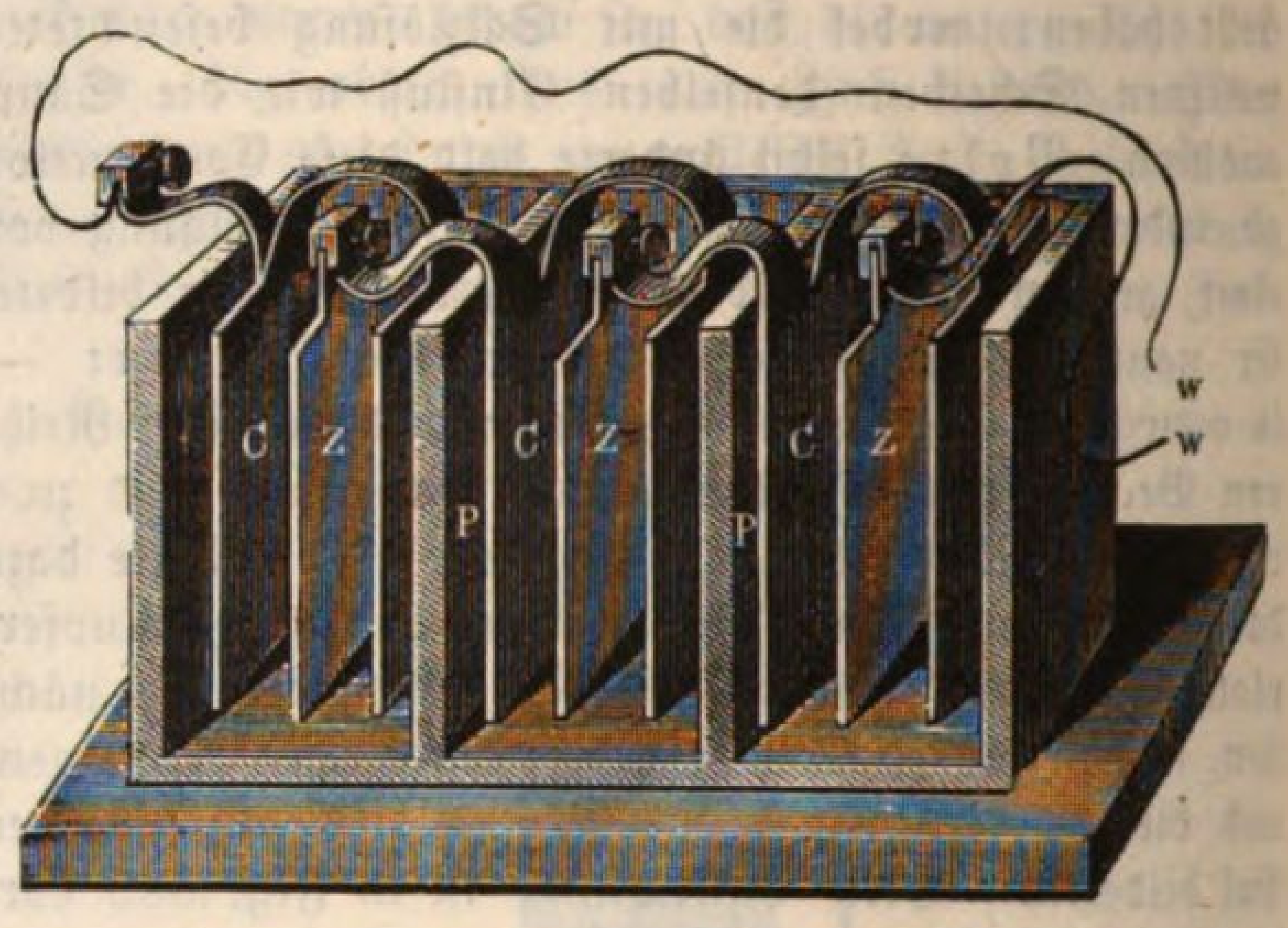
Fig. 693.



Die beiden Enden *aa* der Platte stehen zu jeder Seite der Zinkplatte; sie sind durch den Bügel *b* verbunden, während *c* durch eine Klemmschraube an der Zinkplatte der nächsten Zelle befestigt ist. Die Construction der ganzen Batterie geht aus der Zeichnung Fig. 694 hervor, in der *PP* die Zwischenwände des Troges, *Z* die Zink- und *C* die Kupferplatten darstellen; *ww* sind die Drähte, welche an der einen Seite mit der ersten Zink-, an der anderen Seite mit der letzten Kupferplatte in Verbindung stehen.

Obgleich die gewöhnliche Trogbatterie, mit diesen Modificationen versehen, keine wesentlichen Verbesserungen zuzulassen scheint, so hat sie doch manche Unan-

Fig. 694.



nehmlichkeiten, welche bei Anwendung dieser Materialien nicht zu vermeiden zu sein scheinen. Die Schwefelsäure kann nur eine begrenzte Menge Wasserstoff abgeben und Zink aufnehmen; die Einwirkung und somit die Intensität des Stromes wird daher anfangs sehr groß sein und bald in dem Verhältniß abnehmen, wie die Säure mit dem Zink gesättigt wird, so daß nach einiger Zeit ein Moment eintritt, wo die Wirkung sehr schwach wird. Kleine Theilchen des Zinks lösen sich manchmal von der Platte ab, legen sich an das Kupfer und erzeugen so locale Strömungen, welche die Kraft der Elektricität bedeutend schwächen. Die Kupferplatten sind nur dann gute Leiter der Elektricität, wenn ihre Oberflächen vollkommen rein und blank sind; sind sie einmal längere Zeit nicht in Gebrauch gewesen, so erfordern sie erst eine gründliche Reinigung, die Zeit und Mühe in Anspruch nimmt. Hat man diese Schwierigkeit überwunden, so geräth man in einen anderen Uebelstand, denn das Wasserstoffgas, welches sich am Kupfer entwickelt, haftet so fest an der blanken Oberfläche desselben, daß es diese mit einer Schicht von Gas umgiebt, wodurch die innige Berührung derselben mit der Säure verhindert wird.

Allem diesem wurde abgeholfen, als Daniell seine constante Batterie construirte, die, obgleich sie selbst einige Unbequemlichkeiten hat, die ihr eigenthümlich sind, doch stets mit Interesse betrachtet werden wird, da durch ihre Wirkung die Entdeckung gemacht wurde, daß man Metalle in beliebigen Formen aus ihren Lösungen durch Hülfe der Elektricität abscheiden könne. Sie eignet sich namentlich gut zu Operationen im kleinen Maßstabe und wird stets zu Experimenten benutzt werden, obgleich man zur Entwicklung großer Mengen von Elektricität jetzt noch passendere Apparate erfunden hat. Die genaue Beschreibung dieser Batterie giebt eine vollständige Erklärung der galvanoplastischen Operationen. Ehe wir diese aber betrachten, müssen wir noch einzelne Gegenstände, welche mit dem Galvanismus und der Anwendung desselben in engerer Verbindung stehen, etwas näher ins Auge fassen.

Es ist oben bemerkt worden, daß es zur Erzeugung

eines galvanischen Stromes erforderlich sei, daß zwei verschiedene Metalle mit einander und mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht werden müßten, welche auf das eine der Metalle eine stärkere Wirkung, als auf das andere hat. Als Flüssigkeit haben wir bis jetzt die verdünnte Schwefelsäure, als Metalle das Zink und das Kupfer gewählt. Diese werden am häufigsten angewandt, da sie mit wenigen Kosten beschafft werden können und auch sonst manche Vortheile gewähren; man kann aber auch andere Metalle und andere Flüssigkeiten gebrauchen und wendet sie auch in manchen Formen der Batterie an. Bei der Vereinigung des Zinks und Kupfers haben wir gesehen, daß das Zink am heftigsten von der Säure angegriffen wird; wenn beide einander berühren, so wird nur das Zink gelöst, während das Kupfer völlig unverändert bleibt; das letztere dient nur als Leiter der Elektricität, welche von der Zinkplatte durch die Flüssigkeit auf die Kupferplatte und von da auf das Zink zurückgeht. Das Metall, welches gelöst wird, wie hier das Zink, und von dem der Strom ausgeht, nennt man das elektro-positive Metall; das andere, durch welches der Strom zurückgeführt wird, ist das elektro-negative. Diese Ausdrücke sind nur relativ, nicht aber absolut. Das Zink ist positiv gegen Kupfer, aber negativ gegen Kalium. Man kann im Allgemeinen annehmen, daß von zwei Metallen dasjenige positiv ist, welches am leichtesten oxydirbar ist. Nach dieser Annahme bildet sich nachstehende Reihenfolge unter den Metallen, vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit, in welche sie eingetaucht sind, aus verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bestehe; die positivsten Metalle stehen obenan, die negativsten machen den Schluß:

1) Kalium,
2) Zink,
3) Cadmium,
4) Zinn,
5) Eisen,
6) Blei,
7) Kupfer,
8) Wismuth,
9) Nickel,
10) Silber,
11) Antimon,
12) Gold,
13) Platin.

Man sieht daher, daß jedes der Metalle dieser Liste sich positiv gegen die, welche ihm folgen, und negativ gegen die, welche ihm vorangehen, verhält, und daß das Zink gegen die Metalle, welche weit von ihm entfernt sind, wie Gold und Platin, positiver ist, als gegen die, welche ihm näher stehen, wie Blei und Kupfer. Zink und Platin bilden daher eine stärkere Batterie als Zink und Kupfer; die letztere wird stärker als eine Batterie aus Zink und Eisen sein, während Zink und Cadmium nur sehr schwache Ströme bilden können.

Es muß indeß bemerkt werden, daß die Reihenfolge der obigen Liste nur bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure gültig ist; bei anderen Säuren und selbst bei höherer Concentration derselben Säuren treten andere Erscheinungen ein. Eisen ist z. B. in starker Salpetersäure fast eben so sehr elektro-negativ wie Platin. Bei Anwendung alkalischer Flüssigkeiten ist die Folge fast dieselbe wie die obige; aber das Eisen verhält sich auch in diesem negativ und steht dann zwischen Kupfer und Silber.

Die Temperatur hat ebenfalls einen bedeutenden Einfluß. Gore hat beobachtet, daß Zinn sich gegen Eisen in destillirtem Wasser bei allen Temperaturen zwischen 17 und 95° negativ, bei 100° aber positiv verhalte; in einer wäßrigen Lösung von Borsäure verhalte es sich gegen Eisen bei allen Temperaturen zwischen 17 und 100° positiv. Er setzte diese Versuche fort und fand, daß die beiden Metalle sich unter manchen Verhältnissen negativ und unter manchen Verhältnissen positiv unter einander verhielten. Da man die Verbindung dieser beiden Metalle in der Galvanoplastik noch nicht benutzt hat, so müssen wir auf seine Originalabhandlung verweisen, da wir hier nicht in derartige Details eingehen können.

Im Allgemeinen kann man die Richtigkeit der obigen Tabelle für die Verhältnisse, welche bei galvanoplastischen Operationen in Frage kommen, annehmen. Bei der Auswahl des praktischen Werthes der einzelnen Metalle müssen aber noch andere Fragen in Betracht gezogen werden. Eine der wichtigsten Eigenschaften ist das Vermögen der Metalle, den Strom mit größerer oder geringerer Leichtigkeit zu leiten. Diese Eigenschaft besitzen die Metalle in sehr ungleichem Maße; das Blei ist z. B. der schlechteste Leiter der Elektricität. Die Leitungsfähigkeit einzelner Metalle wird durch folgende Tabelle ausgedrückt:

Silber 120.
Kupfer 120.
Gold 80.
Zink 40.
Platin 24.
Eisen 24.
Zinn 20.
Blei 12.

Das Blei steht als der schlechteste Leiter ganz am untersten Ende der Scala. Wir haben oben gesehen, daß es erforderlich sei, daß die Platten, um gute Leiter der Elektricität zu sein, eine blanke Oberfläche haben müßten und nicht leicht oxydirt werden dürften; diese Eigenschaften gehen dem Blei ebenfalls ab, sonst würde es nach dem Platze, welchen es als elektro-negatives Metall einnimmt, sehr gut in galvanischen Apparaten zu benutzen sein und könnte ein Ersatzmittel für das theure Kupfer bilden. Zink und Platin würden nach der Tabelle den besten Apparat bilden; man gebraucht diese beiden Metalle auch in einer Batterie, die wir später beschreiben werden, und erhält dadurch außerordentlich starke Ströme. Die Anwendung des Platins ist durch den hohen Preis des Metalls beschränkt; es hat außerdem den Nachtheil gegen Kupfer, daß seine Leitungsfähigkeit sich zu der des Kupfers wie 24 zu 120 verhält. Das Silber ist dem Kupfer in letzterer Beziehung gleich, verhält sich aber gegen Zink noch bedeutend negativer als jenes. Die Vereinigung des Zinks mit Kupfer ist zwar die billigste und wird jetzt noch sehr häufig angewandt; die Wirkung einer Zink-

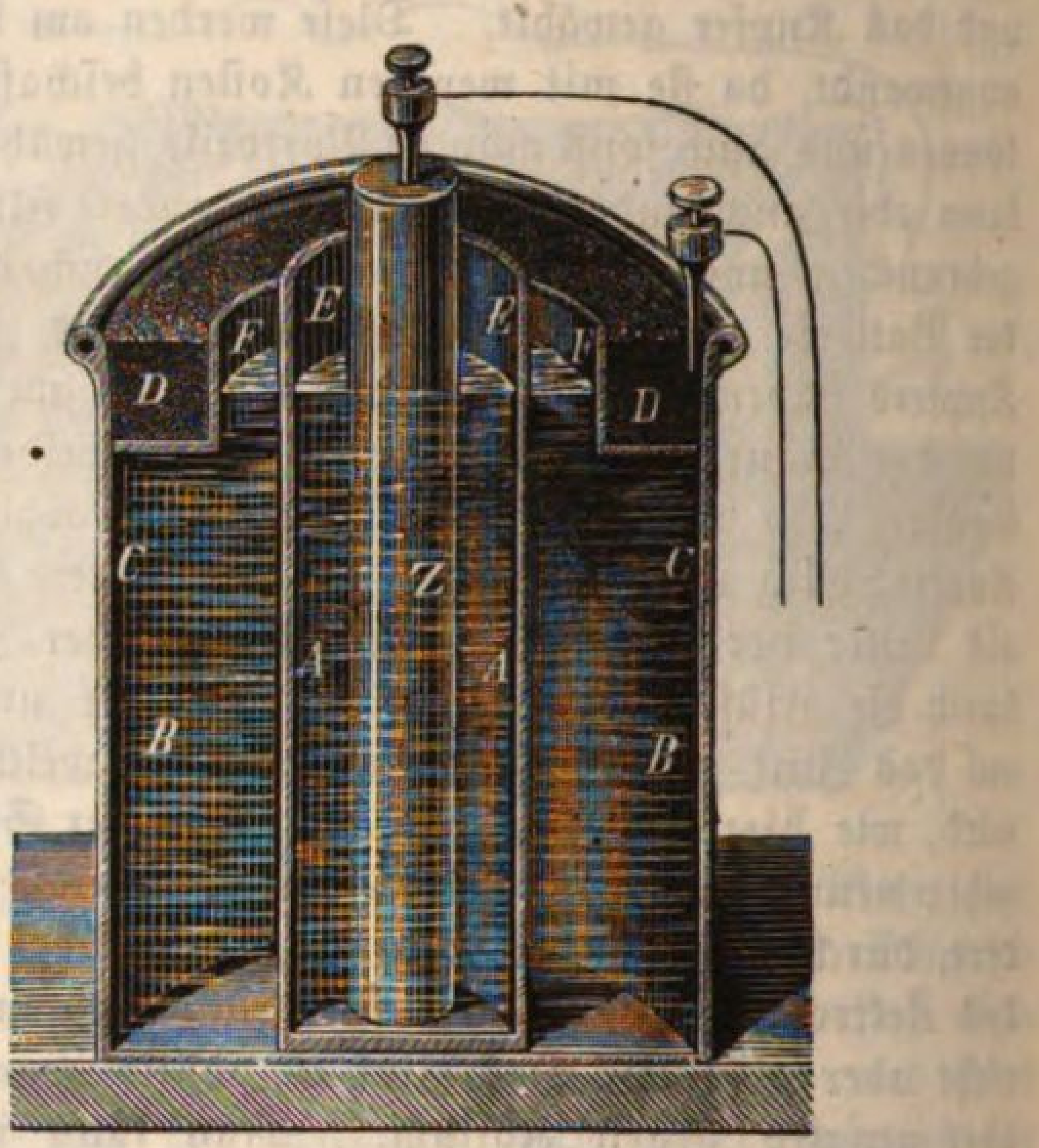
Silber-Batterie erfordert zwar anfangs ein etwas größeres Anlagecapital, dieses wird aber durch die Stärke des Stromes und da das Silber nicht angegriffen wird, hinreichend wieder aufgewogen.

Welches Metall man auch als negatives Element anwendet, so gebraucht man doch bis jetzt noch ohne Ausnahme das Zink als positives. Man kann dabei eine große Ersparniß an Material erzielen, wenn man die ganze Oberfläche des Zinks vorher in ein Quecksilberamalgam verwandelt. Wenn man eine gewöhnliche Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure taucht, so wird sie rasch gelöst unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas. Wenn man aber die Oberfläche des Zinks, nachdem es durch Waschen mit verdünnter Säure völlig gereinigt ist, mit Quecksilber einreibt, so bildet sich sofort ein spiegelglänzendes Amalgam über der ganzen Oberfläche des Metalls. Man kann die Platte dann stundenlang in verdünnte Säure legen, ohne daß irgend eine Einwirkung stattfindet, so lange nicht eine galvanische Kette gebildet wird, indem das Zink mit einem negativen Metall in Berührung kommt. Sobald diese Verbindung hergestellt ist, wird die chemische Wirkung aber eintreten, das Zink wird gelöst werden und dabei ein kräftigerer Strom entstehen, als wenn die Platte nicht amalgamirt gewesen wäre. Es ist daher sowohl vortheilhaft in Betreff des Ersparnisses des Materials, als auch in Betreff der Vermehrung der Stromstärke, die Platten zu amalgamiren, und dieses geschieht jetzt auch allgemein.

Wie es zugeht, daß das Zink in demselben Grade, als es durch Amalgamation an Dauerhaftigkeit gewinnt, nicht auch an Intensität der Erregbarkeit verliert, ist nicht genau bekannt; man erklärt es aber dadurch, daß die localen Strömungen auf diese Weise mehr oder weniger unterdrückt werden. Die Verunreinigungen des käuflichen Zinks bestehen zum Theil aus Blei, Kupfer und anderen Metallen, welche sich negativ gegen das Zink verhalten. Diese werden daher verschiedene Strömungen veranlassen, indem sie gleich einer Anzahl von unendlich kleinen Plattenpaaren wirken; der Hauptstrom wird durch sie mehr oder weniger verringert. Es ist sehr wesentlich, die localen Ströme, welche auf diese Weise entstehen, möglichst zu verringern oder ganz zu verhindern. Man kann es erreichen, indem man chemisch reines Zink verwendet. Dieses ist aber nur mit Schwierigkeit und mit großen Kosten zu beschaffen; es ist daher sehr vortheilhaft, daß man in dem amalgamirten Zink ein Hülfsmittel hat, welches das reine fast völlig ersetzt. Das Zink, welches zu Platten ausgewalzt ist, eignet sich am besten zur Construction der galvanischen Batterie. Man verwendet es bei sehr kleinen Apparaten von der Stärke eines $^1/_8$ Zolls, bei größeren aber nicht unter $^1/_4$ Zoll. Gegossene Zinkplatten sind so porös, daß die Amalgamation die Localströmung nicht aufhebt. Sie verhalten sich auch negativ gegen gewalztes Zink und haben daher nicht dasselbe Vermögen, den Strom zu erregen.

Daniell's constante Batterie. Die oben erwähnten Nachtheile, welche sich bei allen gewöhnlichen Formen der Batterien finden und welche von einer Ungleichmäßigkeit des Stromes bewirkt werden, wurden durch die constante Batterie überwunden, welche Daniell im Jahre 1836 construirte. Diese Batterie, von der eine Zelle oder ein Element in Fig. 695

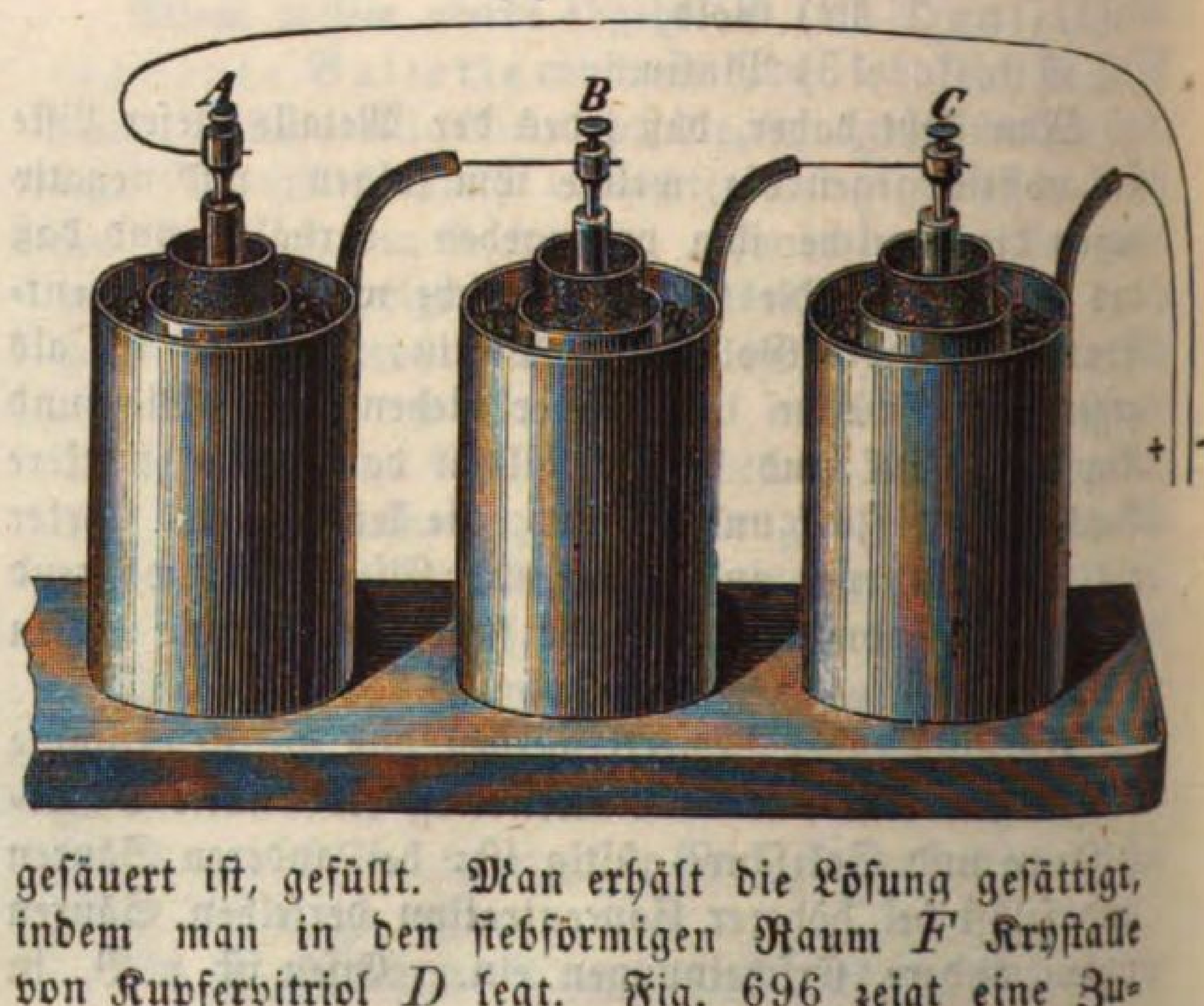
Fig. 695.



im Durchschnitt gezeichnet ist, besteht in einem äußeren Gefäße von Kupfer C, in welchem ein unten geschlossener Cylinder E von porösem Steingut oder unglasirtem Porzellan steht. In diesem befindet sich ein cylindrischer Block von amalgamirtem Zink Z, der durch einen hölzernen Stab, welcher durch eine Oeffnung in seinem oberen Ende gesteckt ist, in dem Cylinder E hängt. An dem kupfernen Gefäße und an dem Zinkstabe sind Klemmschrauben angebracht, um die Leitungsdrähte damit zu verbinden.

Um mit dieser Zelle zu operiren, füllt man das poröse Gefäß E mit Schwefelsäure, welche auf einen Theil Vitriolöl sieben Theile Wasser enthält. Der Raum zwischen E und dem kupfernen Cylinder wird dann bis zu derselben Höhe mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol, welche mit Schwefelsäure an-

Fig. 696.



gesäuert ist, gefüllt. Man erhält die Lösung gesättigt, indem man in den siebförmigen Raum F Krystalle von Kupfervitriol D legt. Fig. 696 zeigt eine Zu-

sammenstellung mehrerer dieser Elemente zu einer Batterie.

Die Wirkung der Batterie geschieht folgendermaßen: Die Säure in dem porösen Gefäß reagirt auf den Zinkstab wie in einer gewöhnlichen Batterie. Es entsteht ein elektrischer Strom, welcher durch die Poren des Gefäßes geht, während das schwefelsaure Zink, welches in *E* gebildet wird, verhindert ist, sich mit der Kupferlösung im äußeren Gefäße zu vermischen. Der elektrische Strom geht durch das schwefelsaure Kupfer und zersetzt dieses; aber am negativen Pole, also an dem Kupferblech wird kein Wasserstoff ausgeschieden, sondern dieser vereinigt sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds oder mit dem Radical der Säure unter Bildung von Schwefelsäure und scheidet metallisches Kupfer an der Oberfläche des kupfernen Cylinders ab. Ein anderer Vortheil dieser Batterie besteht darin, daß das schwefelsaure Kupfer keine Wirkung auf den Kupferpol hat, so daß keine localen Strömungen entstehen können. Durch diese Einrichtung konnte man einen gleichmäßigen Strom stundenlang unterhalten und die Wissenschaft erhielt ein Mittel, um über größere Mengen von Elektricität zu verfügen, als früher möglich war. Die Abscheidung des metallischen Kupfers am negativen Pol führte, wie wir schon gesagt haben, zu der technischen Anwendung der Elektricität, der Galvanoplastik.

Man kann eine beliebig große Menge von Elementen dieser Construction verbinden, um eine sehr starke Batterie herzustellen. Fig. 697 zeigt eine passende Form der Kupferplatten. Diese bestehen einfach aus viereckigen Stücken Kupferblech *a*, welche cylindrisch gebogen sind. Statt daraus Gefäße zu bilden, stellt man sie in die Lösung von Kupfervitriol, welche in einem gläsernen Gefäße befindlich ist. Durch den Streifen *b* kann man die Kupferplatte leicht mit dem Zinkpol des nächsten Elements in Verbindung bringen. Der Träger für die Krystalle ist dann in der Höhe von *c* angebracht.

Fig. 697.



Die relative Stellung des Zinks und Kupfers ist nicht wesentlich, vorausgesetzt, daß sie durch ein poröses Gefäß getrennt und in der richtigen Flüssigkeit befindlich seien. Fig. 698 stellt z. B. eine Zelle der Daniell'schen Batterie dar, welche vielfach bei den französischen Telegraphen angewendet wird. *Z* ist ein offener Zinkcylinder, welcher das poröse Gefäß *C* umgiebt; in dem letzteren ist ein kupfernes Sieb angebracht, welches die Krystalle trägt. Die Flüssigkeit in dem äußeren Glasgefäße ist verdünnte Schwefelsäure, die in dem inneren porösen Gefäße eine gesättigte Kupfervitriollösung. Die kupferne Platte *C* bildet den negativen Pol.

Grove's Batterie. Diese besteht gewöhnlich aus einem äußeren viereckigen Kasten von Porzellan *A* Fig. 699, in dem sich die gebogene Zinkplatte *Z* befindet. Die letztere umgiebt eine Zelle aus porösem Thon *B*, in welcher ein Platinblech *P* enthalten ist. Das Kupfer der Daniell'schen Batterie ist also durch Platin ersetzt. Das äußere Gefäß mit der amalgamirten Zinkplatte wird mit Schwefelsäure, welche mit 10 Th. Wasser verdünnt ist, gefüllt, in die innere Zelle kommt concentrirte Salpetersäure. Wir haben in dieser Batterie die beiden Endpunkte der elektrischen Reihe. Der Strom wird daher möglichst stark sein, um so mehr, da das Wasserstoffgas sich nicht an die Platinplatte anhängen kann, sondern von der Salpetersäure absorbirt, wodurch diese in Untersalpetersäure verwandelt wird. Man erhält durch diese Batterie die stärksten Ströme, sie eignen sich namentlich zur chemischen Zersetzung vieler Verbindungen, die sonst nicht in ihre Bestandtheile zerlegt werden können; für galvanoplastische Operationen ist eine andere Batterie indessen vorzuziehen, da es bei diesen Arbeiten weniger auf eine große Intensität des Stromes, als auf eine lang andauernde Wirkung desselben ankommt. Wenn man mit dieser Batterie arbeitet, so sollte man sie stets im Freien oder in einem geschlossenen Raume, der mit einem gut ziehenden Schornsteine in Verbindung steht, aufstellen, um sich vor dem Einathmen der salpetrigen Dämpfe zu schützen. Sollten diese in einen Arbeitsraum gelangen, so würden sämmtliche metallene Gefäße durch die Einwirkung der Dämpfe ihren Glanz verlieren.

Fig. 698.

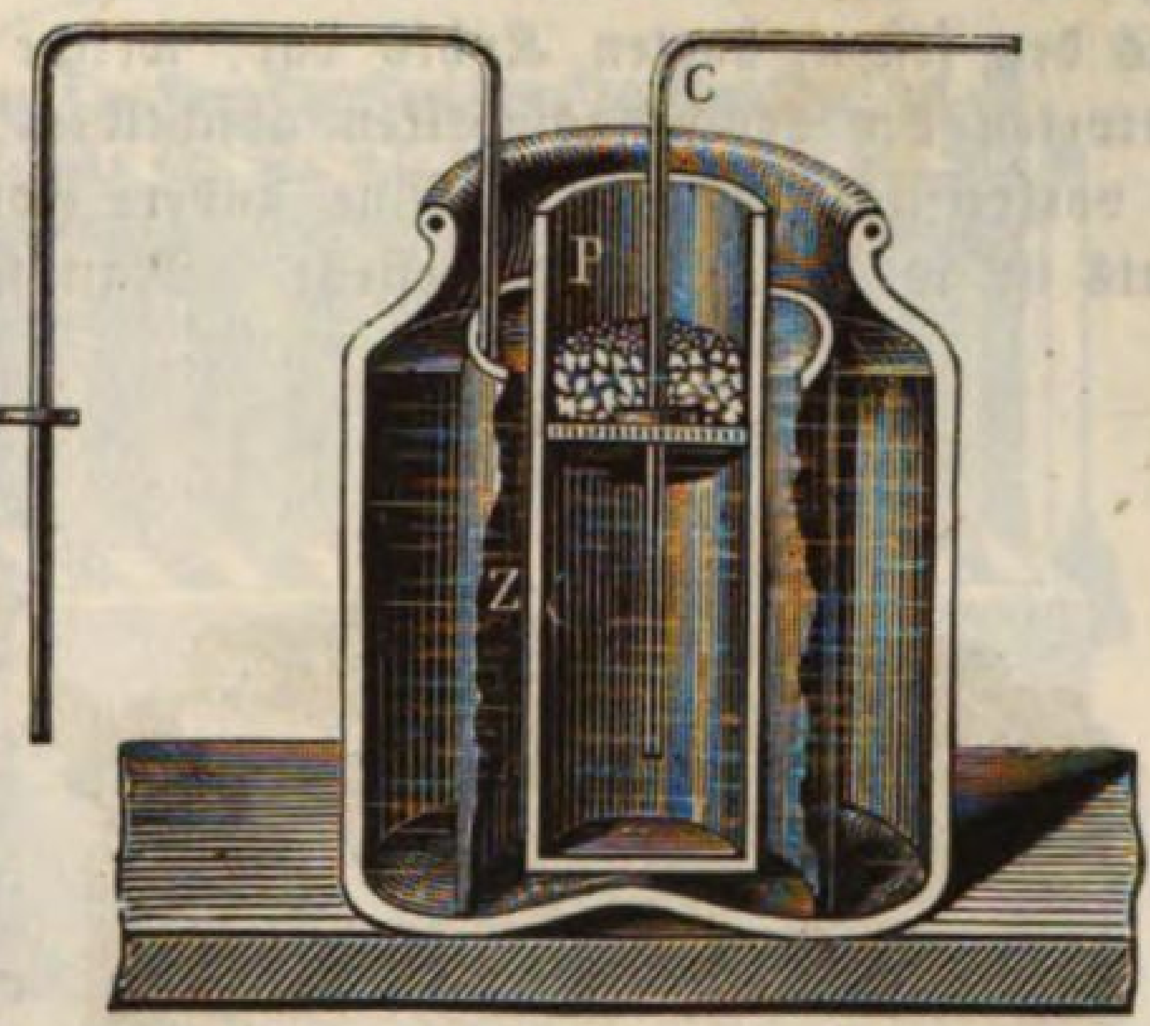
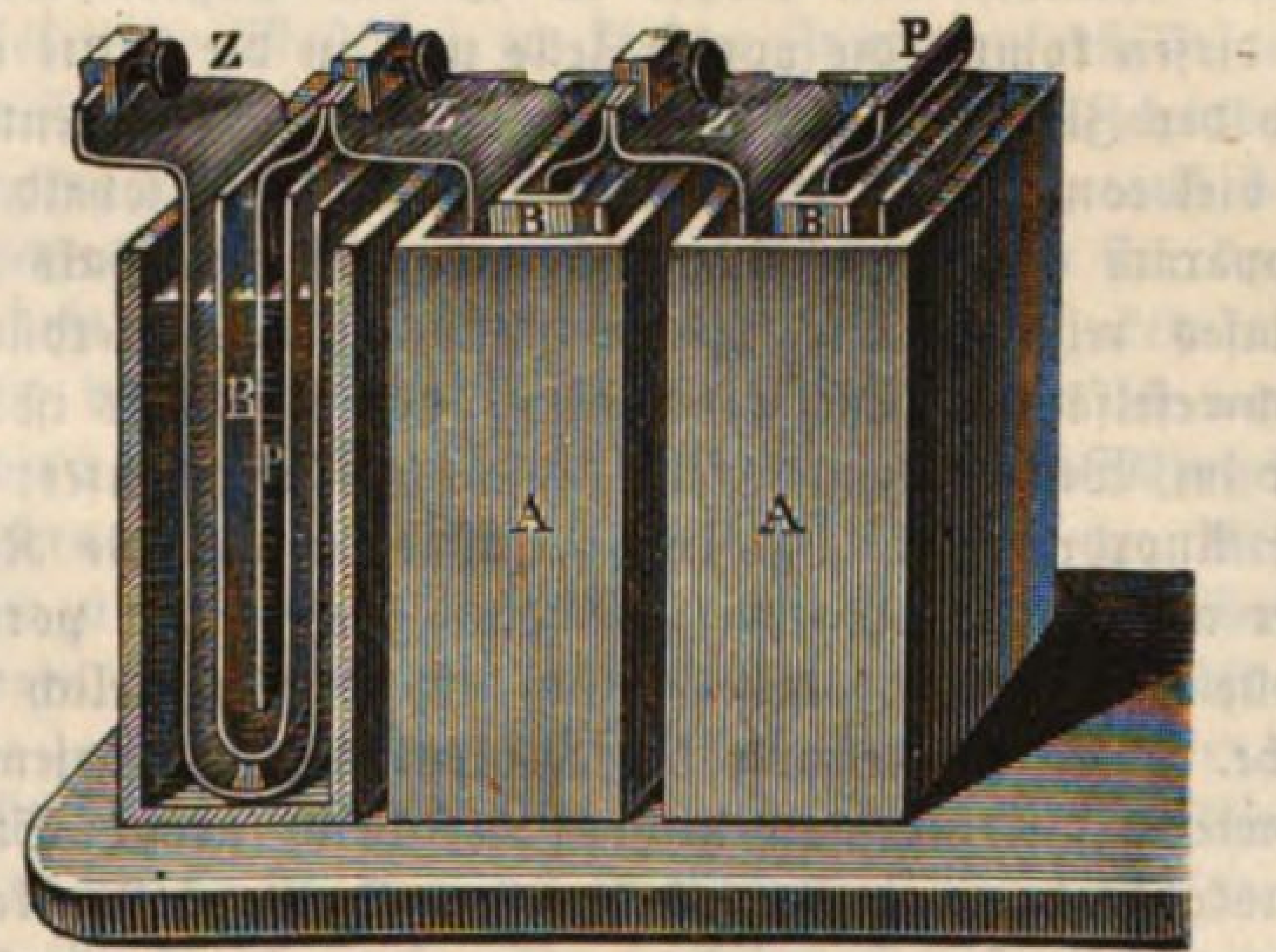


Fig. 699.



Bunsen's Batterie. Dieser Apparat ist im Wesentlichen derselbe wie der von Grove. Man ersetzt das Platin nur durch ein billigeres Material, nämlich durch Kohle. Man hat verschiedene Formen dieses Apparats. Die einfachste besteht aus einem cylin-

drischen Glase, in dem sich ein oben und unten offener Cylinder von Zink befindet; in diesem steht eine runde poröse Zelle und diese enthält eine runde Stange von Kohle. Das äußere Gefäß wird mit verdünnter Schwefelsäure, die innere Zelle mit concentrirter Salpetersäure gefüllt. Man stellt den Stab von Kohle am besten aus den festen, harten Kohks dar, welche sich in den Retorten der Leuchtgasfabriken abscheiden. Diese leisten vortreffliche Dienste. Eine andere Form des Apparats ist in Fig. 700 dargestellt. Man setzt hier

Fig. 700.



einen Cylinder von Kohle K in das äußere Gefäß, in diesen kommt die poröse Zelle und in die Mitte endlich der Zinkcylinder Z. Das äußere Gefäß enthält so viel concentrirte Salpetersäure, daß diese, sobald alle Apparate eingesetzt sind, bis nahe an den Hals des Glases reicht. Die poröse Zelle enthält verdünnte Schwefelsäure. Die Einrichtung des Apparats ist daher im Wesentlichen dieselbe, wie oben angedeutet; nur die Anordnung ist insofern verschieden, als die Kohle hier in dem äußeren Gefäße, das Zink in der porösen Zelle sich befindet; der Einfluß ist aber natürlich derselbe. Die Darstellung der Kohlencylinder ist ziemlich schwierig, wenn man nicht hinreichend große Stücke Gaskohks hat und sie aus diesen ausdrehen lassen kann. Man erhält sie dann, indem man einen Theil gepulverten Kohks mit zwei Theilen gut backender Steinkohlen mischt, dieses in eine dem Cylinder entsprechende Form von Eisen einstampft und dann allmälig bis zum Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten öffnet man die Form, nimmt den Cylinder heraus und tränkt ihn mit einer möglichst concentrirten Zuckerlösung. Er wird darauf getrocknet, wieder in die Form gebracht, von Neuem geglüht, nochmals mit Zuckerlösung imprägnirt, getrocknet und möglichst heftig geglüht, bis er durch die aus dem Zucker abgeschiedene Kohle eine hinreichende Festigkeit erlangt hat. Der obere Theil des Kohlencylinders, so weit er aus dem Glase heraussteht, wird mit Wachs getränkt, damit die Salpetersäure diese Theile nicht erreichen könne. Man bringt daran einen kupfernen Ring an, dieser wird durch eine Schraube fest angezogen, um die Elektricität leicht ableiten zu können. Um mehrere Elemente dieser Construction zu einer Batterie zu verbinden, vereinigt man den Kohlencylinder des einen mit dem Zinkpole des anderen. Man erreicht dieses auf eine einfache Weise, wenn man die Zinkpole aus gewalztem Blech darstellt und diese, sowie den Ring, welcher um den Kohlencylinder des nächsten Elements geht, und den Bügel, welcher beide vereinigt, aus einem Stücke arbeitet, wie aus beistehender Fig. 701 hervorgeht.

Fig. 701.



Man erreicht dasselbe, aber kann die Apparate leichter auseinandernehmen, wenn man den Bügel durchschneidet und die beiden Theile mit einer Klemmschraube zusammen befestigt. Statt der Kohlencylinder hat man bei der Bunsen'schen Batterie die Kohle auch in Form von Platten angewandt, der Art, daß eine viereckige Kohlenplatte in einem flachen porösen Käßtchen steht, und dieser ist dann an beiden Seiten von einem gebogenen Zinkblech umgeben. Diese Anordnung bietet durchaus keine wesentlichen Vorzüge.

Die Anwendung der Salpetersäure, welche wegen der massenhaft auftretenden Dämpfe ihre Unannehmlichkeiten hat, kann man umgehen, wenn man statt derselben eine gesättigte Lösung von saurem chromsaurem Kali, mit einem Sechstel ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure vermischt, anwendet. Die Chromsäure wird dabei in schwefelsaures Chromoxyd verwandelt und dieses verbindet sich mit dem schwefelsauren Kali zu Chromalaun, welcher leicht in den Kohlencylindern krystallisirt und sie unbrauchbar machen kann. Man muß daher die Batterie nach jedesmaligem Gebrauch sofort auseinandernehmen und die Kohlencylinder in Wasser legen, um die Chromalaunlösung auszuziehen. Es ist dies eine Unbequemlichkeit, zu der noch die rasche Abnutzung der Lösung hinzukommt, die eine allgemeinere Anwendung der Chromsäure wohl nicht zuläßt. Sehr zweckmäßig ist jedoch statt der Salpetersäure eine mit etwas Salzsäure vermischte, möglichst concentrirte Lösung von Eisenchlorid anzuwenden, die zwar nicht völlig so kräftig wirkt wie die Salpetersäure, dagegen aber einen Strom von lang anhaltender Beständigkeit liefert. Eine andere Modification der Grove'schen Batterie haben wir in der

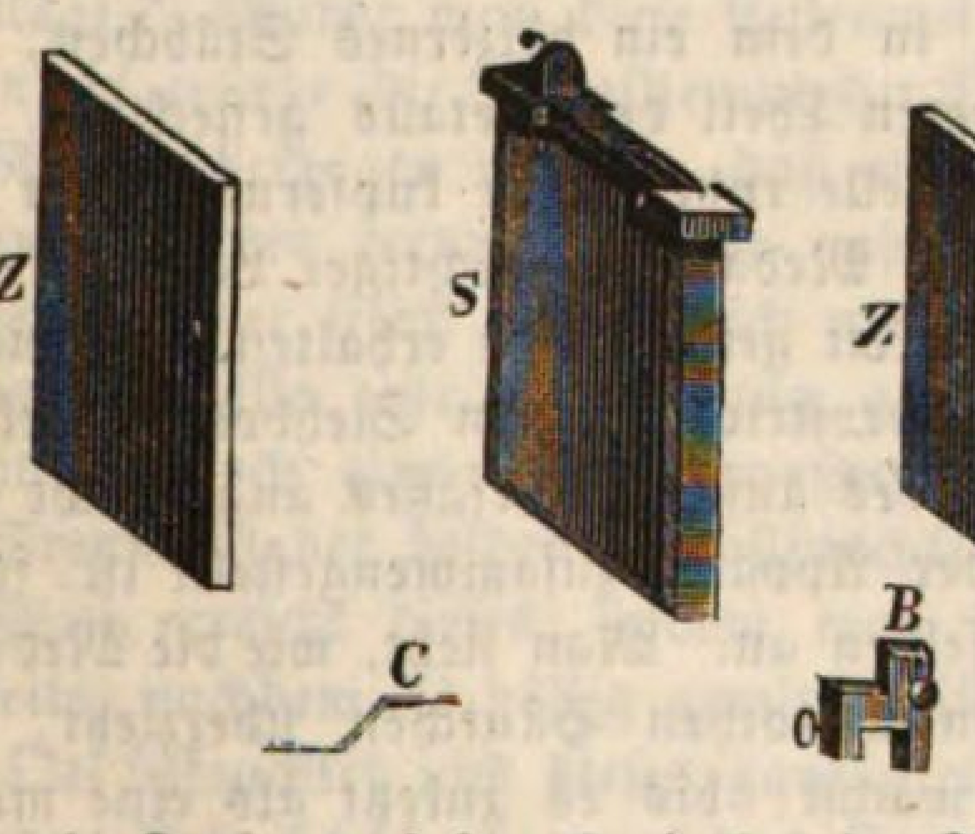
Maynooth- oder Callan's-Batterie. Gußeisen verhält sich in einer Mischung von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure völlig passiv und gegen Zink elektro-negativ. Callan benutzte dieses, stellte einen Apparat dar, indem er äußere Gefäße von Gußeisen anwandte und in diese die poröse Thonzelle mit der Zinkplatte einsetzte. Die letztere wurde mit verdünnter Schwefelsäure, die erstere mit einem Gemisch der beiden starken Säuren gefüllt. Dieser Apparat liefert einen sehr kräftigen Strom.

Smee's Batterie. Wir haben oben angeführt, daß ein wesentlicher Nachtheil der gewöhnlichen Batterie darin bestehe, daß das Wasserstoffgas sich an die Kupferplatte anlege und diese so umhülle, daß der Contact mit der Säure dadurch unterbrochen wird. In der Batterie von Daniell und Grove wird dieses durch

chemische Wirkungen verhindert; in der ersteren absorbirt das schwefelsaure Kupfer, in der zweiten die Salpetersäure den Wasserstoff. Smee fand, daß man dasselbe auf mechanische Weise erreichen könne, und stellte einen galvanischen Apparat dar, der sich jetzt allgemeinen Eingang verschafft hat. Er beobachtete, daß der Wasserstoff sich nur mit Schwierigkeit von blanken Metallen losreißt, während er aber mit Leichtigkeit von Platten entweicht, deren Oberflächen vorher durch Anbeizen mit concentrirten Säuren oder durch Reiben mit Sandpapier rauh gemacht sind. Smee benutzt dieses in seiner Batterie, vereint die beiden in der Tabelle weit von einander abstehenden Metalle, das Zink und das Silber, und macht die Oberflächen des letzteren dadurch rauh, daß er es mit einer Lage von fein vertheiltem Platin überzieht. Man platinirt das Silber entweder dadurch, daß man die Oberfläche desselben mit Sandpapier abreibt und es dann in eine siedend heiße Lösung von Platinchlorid bringt, oder indem man es, nachdem es mit Salpetersäure völlig gereinigt ist, in eine Platinlösung taucht und diese durch einen galvanischen Strom zersetzt.

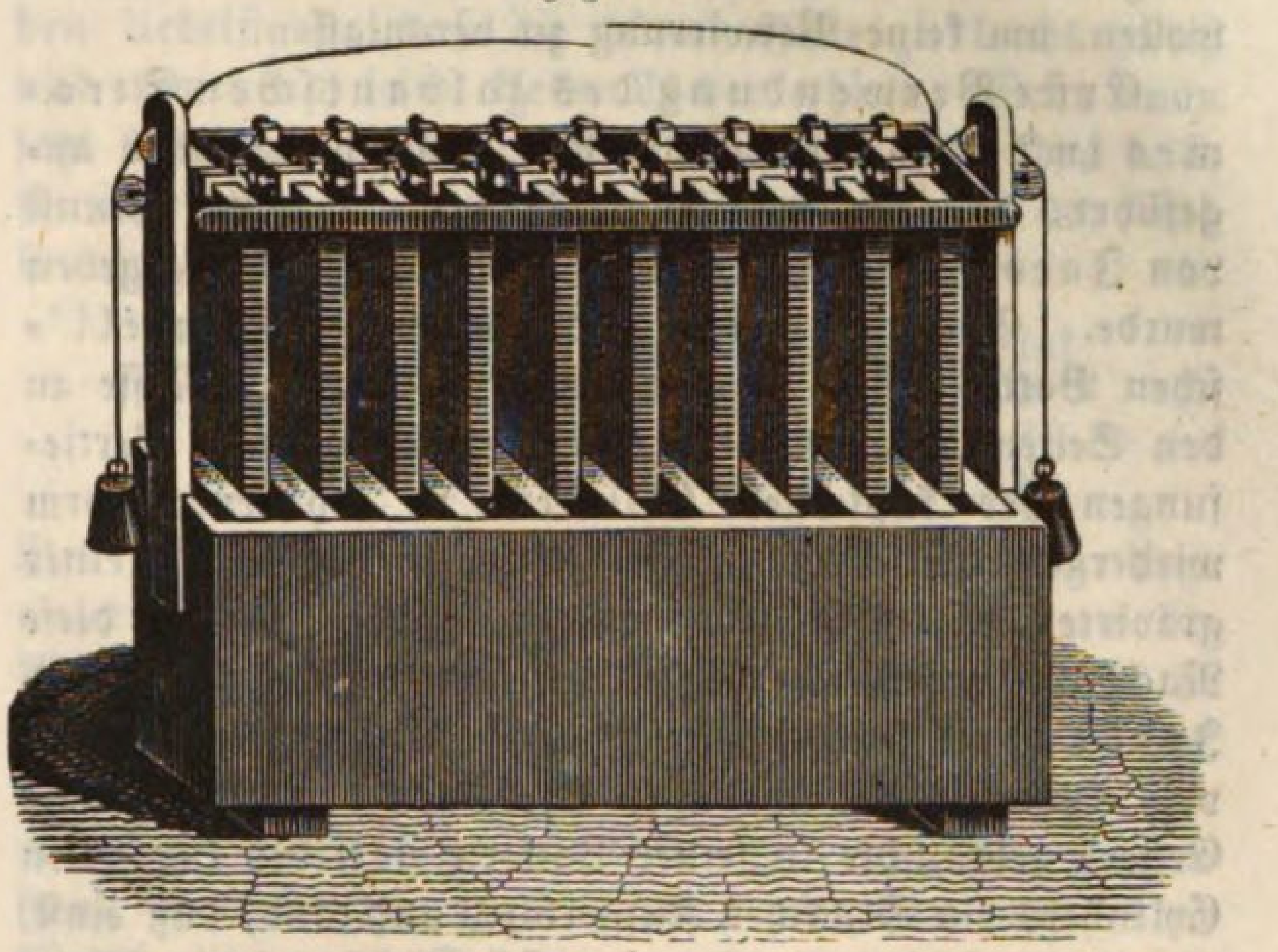
Nachdem die Oberfläche des Silbers so mit Platin bekleidet ist, construirt er seinen Apparat, indem er die Reihenfolge, welche wir in Wollaston's Batterie gesehen haben, umkehrt und das kostbare Metall, das

Fig. 702.



Silber, mit Zink umgiebt, so daß jede Seite des Silbers einer Zinkplatte zugekehrt ist. Das Ganze wird in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht. Fig. 702 zeigt die einzelnen Platten. Fig. 703 stellt eine Batterie dieser Art dar. *S* ist eine dünne platinirte Silberplatte, welche in einem leichten hölzernen Rahmen befestigt ist. An dem letzteren ist eine messingene Klemmschraube angebracht, welche mit der Silberplatte in metallischer Verbindung steht; sie dient dazu, diese mit den Zinkplatten des nächsten Elements zu vereinigen. Dieses geschieht durch einen Streifen von Kupfer, der nach der Form *C* gebogen ist. *ZZ* sind amalgamirte Zinkplatten, welche durch eine Klammer *B* an den beiden Seiten der Silberplatte befestigt werden; sie werden durch die hölzernen Rahmen verhindert, mit dieser in Berührung zu kommen. Die Verbindung mit dem Silber des nächsten Elements wird durch eine Klemmschraube, welche an der Klammer *B* befestigt ist, und einen Kupferstreifen hergestellt. Man befestigt eine Reihe solcher Elemente in einem hölzernen Rahmen, wie in Fig. 702 gezeigt ist, und kann sie dann leicht, da an dem Apparate Gegengewichte angebracht sind, in den Trog hinablassen und wieder herausziehen. Jedes Element hat eine besondere Zelle. Der ganze Trog ist mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt.

Fig. 703.



Der nicht unbedeutende Verbrauch an Säuren und Metallen bedingt große Unkosten, die man dadurch zu vermeiden gesucht hat, daß man statt der Galvano-Elektricität die magnet-elektrischen Ströme anwandte, bei denen keine Abnutzung des Materials eintritt. In der großen Fabrik von Elkington in Birmingham hat man eine im großartigsten Maßstabe construirte magnet-elektrische Maschine zu diesem Zweck aufgestellt; es zeigte sich aber bald, daß die nie ganz auszugleichenden entgegengesetzten Inductionsströme ungünstig auf die Abscheidung der Metalle wirkten, wodurch man sich dort veranlaßt sah, zur Galvano-Elektricität zurückzukehren.

In den folgenden Abschnitten dieses Artikels werden wir häufig Gelegenheit haben, einige Kunstausdrücke zu gebrauchen; es wird daher vortheilhaft sein, diese vorher zu erklären. Die beiden äußersten Platten einer Batterie oder die Enden der davon ausgehenden Drähte, welche in die zu zersetzende Flüssigkeit tauchen, werden die Pole oder Elektroden genannt. Der positive Pol ist der, von dem die Elektricität ausgeht. Man nennt ihn die Anode; der negative Pol, welcher die Elektricität leitet, heißt die Kathode. Wenn die beiden äußersten Platten der Batterie in directe metallische Verbindung gebracht werden, so ist die Zinkplatte der positive Pol oder die Anode, weil sie als die Quelle betrachtet wird, von der die Elektricität durch die Flüssigkeit auf die negative Kupferplatte oder die Kathode übergeht. Wenn der Draht, welcher die beiden Platten verbindet, abgebrochen ist und seine Enden in eine Flüssigkeit getaucht sind, so wird das Ende des Drahtes, welches mit der Kupferplatte verbunden ist, der positive Pol oder die Anode und das Ende des anderen Drahtes der negative Pol oder die Kathode, weil der elektrische Strom, durch die zwischen den Drähten befindliche Flüssigkeit unterbrochen, von dem Kupfer ausgeht und zu dem Zink zurückkehrt. Die Flüssigkeit, welche die Zersetzung erleidet, wie z. B. das schwefelsaure Kupfer, wird der Elektrolyt, die Wirkung des Stromes Elektrolyse genannt. Wenn diese Wir-

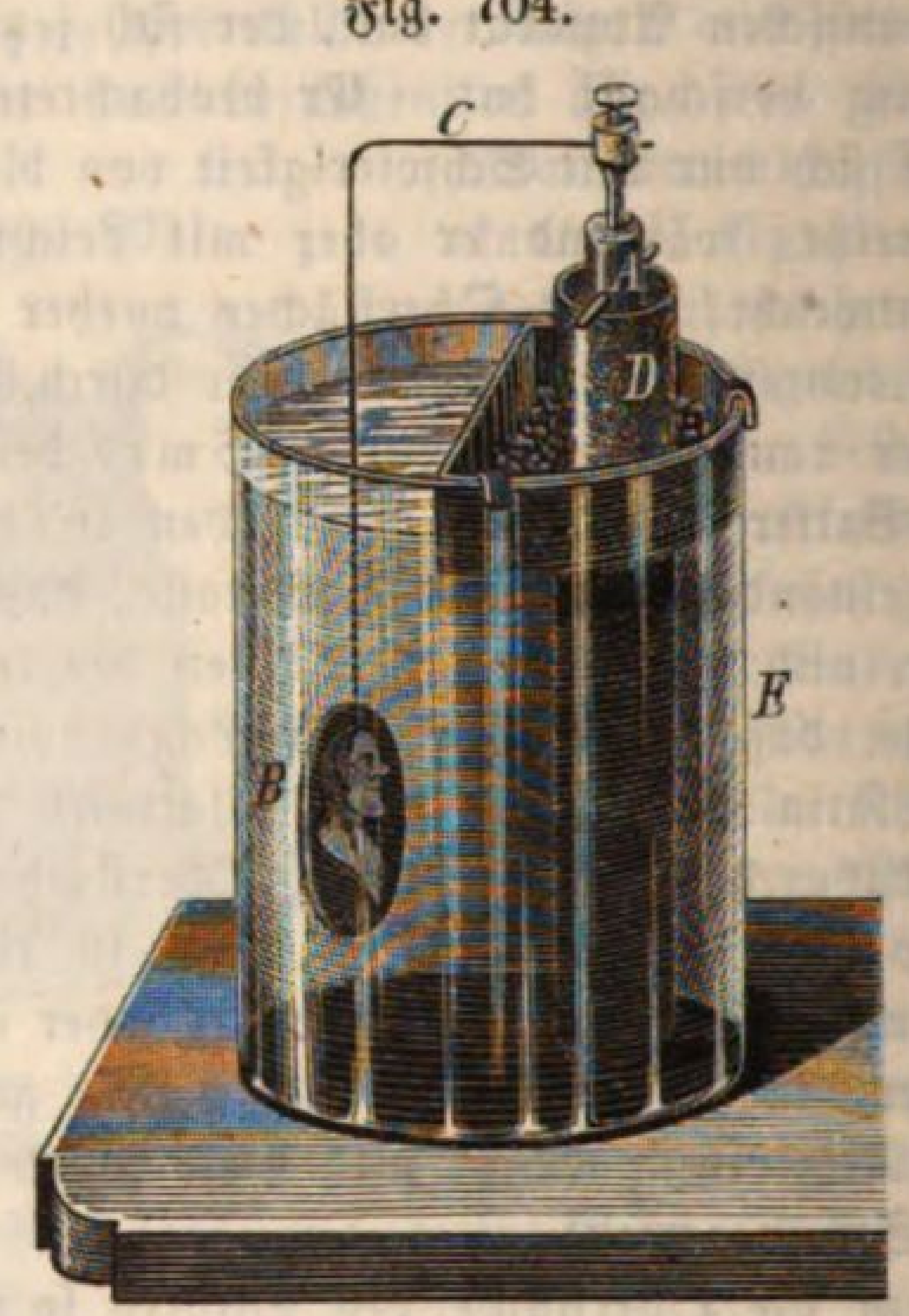
kung eintritt, wird das Metall auf der Kathode niedergeschlagen und der Sauerstoff oder das Radical an der Anode in Freiheit gesetzt und diese gelöst. Man hat für dieselben Gegenstände auch manche andere Bezeichnungen erfunden, die wir aber hier nicht aufführen wollen, um keine Verwirrung zu veranlassen.

Erste Verwendung des galvanischen Stromes in der Galvanoplastik. Wir haben oben angeführt, daß der erste Impuls zu dieser neuen Kunst von Jacobi in Petersburg im Jahre 1839 gegeben wurde. Er fand, daß das Kupfer in der Daniell'schen Batterie sich in Form einer compacten Masse an den Seiten ablagert und daß diese genau alle Vertiefungen des kupfernen Cylinders in erhabener Form wiedergebe und daß auf diese Weise ein Abbild einer gravirten Platte erhalten werden könne. Sobald diese Nachricht verbreitet wurde, erklärten Spencer und Jordan, sie seien schon seit längerer Zeit, unabhängig von einander, mit ähnlichen Versuchen beschäftigt. Der Erstere gebrauchte in seiner Batterie statt des kupfernen Cylinders ein Stückchen Kupferblech und fand, daß einst, als durch Zufall ein Tropfen Siegellack auf die Platte gefallen war, an allen den Stellen, welche das Siegellack nicht berührte, das Kupfer gleichmäßig abgelagert wurde, während die Stelle, wo dasselbe befindlich war, völlig frei von einem Ueberzuge war. Er kam dadurch auf den Gedanken, die ganze Platte mit einem Firniß zu überziehen und diesen dann nur an gewissen Stellen zu entfernen. Er erhielt an den Punkten, welche auf diese Weise frei gelegt waren, eine vollkommen gleichmäßige Ablagerung von Metall, während alle übrigen sich frei davon zeigten. Ein anderes Mal, als er gerade keine Platte zur Hand hatte, nahm er statt derselben eine kupferne Münze. Nachdem diese eine Zeit lang in dem Apparate gewesen, war sie mit einer Schicht Kupfer überdeckt, welche ganz genau alle erhabenen Stellen der Münze, aber in Kupfer vertieft, wiedergab. Dieses führte ihn zu weiteren Versuchen, bei denen es ihm glückte, von Münzen, Medaillen und selbst Holzschnitten, von denen er Abdrücke in Bleifolie gemacht hatte, in dem Apparate genaue Copien zu erhalten, die den Originalen völlig gleich kamen.

Jordan wandte einst zufällig eine gravirte Kupferplatte in der Daniell'schen Batterie an und fand, daß das abgelagerte Metall genau alle Vertiefungen der Kupferplatte en relief wiedergab. Er regte zuerst den Gedanken an, dieses zum Vervielfältigen von gravirten Kupferplatten anzuwenden.

Einfachste Form des galvanoplastischen Apparats. Zum Copiren von Münzen und Medaillen gebraucht man jetzt gewöhnlich eine Daniell'sche oder Smee'sche Zelle. Die erstere ist für diesen Zweck sehr geeignet, sie wird, wiewohl in mannigfach verschiedener Abänderung der Form, zu den meisten galvanoplastischen Operationen verwandt, und zwar namentlich überall da, wo es sich um die Production kleinerer Gegenstände in Kupfer handelt. Fig. 704 stellt einen derartigen Apparat dar. Er unterscheidet sich von der gewöhnlichen Daniell'schen Zelle dadurch, daß das äußere Gefäß nicht aus Kupfer, sondern aus Glas oder Steingut besteht. Das negative Metall wird durch die zu copirende Medaille *B* gebildet. Das äußere Gefäß ist mit einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol gefüllt. *D* ist eine poröse Zelle von schwach

Fig. 704.



gebranntem Steingut oder unglasirtem Porzellan und enthält die verdünnte Schwefelsäure und den amalgamirten Zinkblock *A*. Die Medaille ist an einem Kupferdrahte *C* befestigt, dessen anderes Ende mit dem Zinkblock *A* verbunden ist. Der Zinkblock hängt in dem porösen Gefäß, in dem ein hölzernes Stäbchen, welches durch den oberen Theil des Metalls gesteckt ist, auf den Rändern der Zelle ruht. Der kupferne Draht ist stark genug, um die Medaille in richtiger Lage zu erhalten. Um die Flüssigkeit gesättigt zu erhalten, legt man Krystalle von Kupfervitriol auf den Siebboden, welcher am oberen Theile des äußeren Gefäßes angebracht ist.

Sobald der Apparat zusammengestellt ist, fängt die Wirkung desselben an. Man sieht, wie die Medaille sich zuerst mit einem rothen Häutchen überzieht, welches immer mehr wächst, bis es zuletzt als eine metallische Platte die ganze Münze überzieht.

Es geht aus diesem hervor, daß man so zwar einen Abdruck der Medaille erhält, in dem aber alle erhabenen Theile vertieft erscheinen. Will man daher eine wirkliche Nachbildung erzielen, so muß man die erste Ablagerung, nachdem man sie von der Medaille abgenommen hat, selbst als negatives Metall der Batterie benutzen. Man erhält dann erst die richtige Copie des Gegenstandes, in welcher die hohen Stellen erhaben und die niedrigen Stellen vertieft erscheinen. Man erreicht dieses aber auf leichtere Weise, wenn man sich einen Abdruck der Medaille in einem anderen Materiale darstellt und dieses dann als negativen Pol anwendet. Wir wollen daher zuerst die Darstellung der Formen, welche man gewöhnlich Matrizen nennt, und die dazu erforderlichen Materialien näher beschreiben.

Darstellung der Matrizen. Anfangs konnte man die Ablagerung des Metalls nur auf Metall selbst bewirken; man hatte daher nur zwei Wege, die Matrizen zu erhalten. — Man stellte sie entweder dar, indem man den zu copirenden Gegenstand mit einer dünnen Schicht Kupfer überzog und die Matrize selbst also

auf galvanischem Wege gewann, oder indem man einen Abdruck des Gegenstandes in weichem oder geschmolzenem Metall nahm — Cliché — und diesen als Matrize gebrauchte. Bei dem raschen Fortschritte der Kunst hat man indessen mehrere andere Wege gefunden, um zu dem Ziele zu gelangen, namentlich nachdem es geglückt ist, auch nichtmetallische Flächen leitend zu machen und Metalle auf sie niederzuschlagen.

Die Bildung der Matrizen auf galvanischem Wege geschieht im Wesentlichen, wie wir oben schon angegeben haben. Man braucht nur das Metall abzunehmen, um sofort eine Form zu haben, die man dann wieder auf dieselbe Weise behandelt, um eine Copie des Originals zu erhalten. Bei beiden Processen muß man indessen manche Vorsichtsmaßregeln anwenden, um die Ablagerung des Kupfers nur auf einer Seite der Matrize zu bewirken und auch um es möglich zu machen, beide Schichten nachher von einander trennen zu können. Es ist dieses leicht zu erreichen. Man legt zuerst einen Kupferdraht um den Rand der zu copirenden Medaille, befestigt ihn daran, indem man die beiden Enden an dem Vereinigungspunkte zusammendreht; die Rückseite der Medaille wird dann mit einem Ueberzuge von Wachs oder Gutta-Percha versehen und dieser so weit ausgedehnt, daß er alle die Theile bedeckt, welche nicht copirt werden sollen; selbst der Theil des Drahtes, welcher sich in der Flüssigkeit befindet, muß auf diese Weise isolirt werden, weil er sonst eine bedeutende Menge Kupfer niederschlägt. Würde man diese stellenweise Bedeckung weglassen, so würde die Medaille und der Draht nachher so mit Metall überzogen werden, daß man beide nicht mehr von einander trennen könnte, ohne die Feile zu gebrauchen. Aber selbst, wenn sich nur auf der einen Seite der Medaille eine Ablagerung gebildet hat, so muß man dennoch eine Vorsichtsmaßregel gebrauchen, um die Trennung der beiden Metallschichten zu erleichtern. Man erreicht dieses, indem man die zu copirende Seite, nachdem sie völlig gereinigt ist, mit einem Tropfen Oel befeuchtet und dieses ganz gleichmäßig vertheilt, jeden Ueberschuß aber auf das Sorgfältigste entfernt. Bei anderen Gegenständen reibt man die Oberfläche mit Graphitpulver ein, bis sie schön glänzend geworden ist. Wenn man große Kupferplatten, welche mit feinen Zeichnungen bedeckt sind, wie z. B. für den Landkartendruck zu copiren hat, so kann man diese Hülfsmittel nicht gut anwenden, man erreicht dann die Trennung der beiden Platten nach Mathiot am besten, indem man die Platte einen Augenblick der Einwirkung der Joddämpfe und dann dem Lichte aussetzt, oder indem man sie mit einer Lösung wäscht, welche 1 Th. Jod und 20000 Th. Alkohol enthält, und dann die Sonnenstrahlen einige Stunden lang darauf fallen läßt. Das andere Ende des Drahtes wird mit dem Zink verbunden, so daß die Medaille in der Kupferlösung nicht weiter als einen Zoll von dem Thoncylinder entfernt ist. Der Niederschlag wird sofort sichtbar und ist schon bei kleinen Gegenständen nach 24 Stunden hinreichend stark, um abgenommen werden zu können.

Dieses Verfahren ist ziemlich zeitraubend und mühsam, man sah sich daher bald nach einer anderen Methode um. Spencer prägte seine Gegenstände in eine weiche Bleiplatte, dieses gelang aber nur stellenweis, da es einen sehr starken Druck erforderte. Andere wandten Bleifolie an und trieben diese mit einer Bürste in die Vertiefungen ein; man erhielt auf diese Weise eine zwar hinreichend scharfe Matrize, aber man hatte den Uebelstand, daß die dünne Folie zu leicht zerriß und namentlich leicht kleine Löcher erhielt. Wenn man jetzt überhaupt noch metallene Matrizen anwenden will, so stellt man sie aus leichtflüssigem Metall dar und benutzt dazu eine der folgenden Mischungen:

Zinn	Blei	Wismuth	Zink
1	1	2	0
1	2	3	0
1	0	1	1

Der Schmelzpunkt jeder dieser drei Mischungen liegt unter 100°. Um sie darzustellen, schmilzt man die Metalle in einem eisernen Löffel zusammen, gießt sie aus, schmilzt sie nochmals und wiederholt dieses drei bis vier Mal, um eine vollkommene Mischung zu veranlassen. Man reibt dann den zu copirenden Gegenstand — die Patrize — auf die oben angegebene Weise mit etwas Oel ein und trocknet sie mit einem reinen baumwollenen Tuche sorgfältig ab. Der Rand der Medaille, wenn man eine solche darstellen will, wird darauf mit einem Streifen Blech oder starkem Packpapier umwickelt und dieses mittelst einer Schnur daran befestigt. Man schneidet dann die hervorspringenden Enden desselben so weit ab, daß der untere Theil der Medaille den Boden eines kleinen Cylinders bildet, während die oberen Enden $^1/_4$ Zoll über den Rand hervorstehen. Das Metall wird geschmolzen und in diesem Zustande in ein kleines hölzernes Kästchen gegossen. Sobald es so weit erkaltet ist, daß es anfängt zu erstarren, bringt man die Medaille plötzlich, mit ihrer Oberfläche abwärts gerichtet, auf das Metall und setzt beides in einer Handpresse einem ziemlich starken Druck aus. Nach dem Erkalten nimmt man den Rand ab und kann dann die Matrize leicht abheben. Man copirt diese dann auf dieselbe Weise, wie oben angegeben.

Die Hauptnachtheile dieser Methode bestehen darin, daß es schwer ist, einen vollkommen scharfen Abdruck zu erhalten, da die halbflüssige Legirung leicht Luft an der Oberfläche zurückhält. Dieses läßt sich nach Jordan vermeiden, wenn man das geschmolzene Metall möglichst rasch abkühlt, indem man es auf eine metallene Platte ausgießt und dann die Patrize darauf fallen läßt. Er wendet eine Mischung von 3 Th. Zinn, 5 Th. Blei und 8 Th. Wismuth an, schmilzt diese für sich, läßt sie erkalten und hält dann eine hinreichende Menge des Metalls in einem Löffel über ein Feuer, bis sie eben schmilzt, gießt sie schnell auf eine metallene Platte aus und läßt die Patrize augenblicklich darauf fallen. Die Fallhöhe muß sich nach dem Gewichte richten. Gewöhnlich sind aber 2 bis 3 Zoll hinreichend. Man läßt dann, ohne zu pressen, erkalten und erhält einen scharfen Abdruck, der sich sehr gut zum Copiren eignet.

Es war ein großer Fortschritt in der Galvanoplastik, als man fand, daß man zur Darstellung der Matrizen nicht auf die Metalle angewiesen sei, sondern daß man

eben so gute Resultate erhalte, wenn man andere Materialien wähle und die Oberfläche derselben auf irgend eine Weise leitend mache. Dieses wurde zuerst dadurch erreicht, daß man sie mit Goldblättchen belegte oder sie mit fein gepulvertem Golde oder Silber überzog. Dieses Verfahren war mühsam und kostspielig; man behalf sich aber damit, bis Murray fand, daß man dasselbe erreichen könne, wenn man die Matrizen mit Graphit bestreiche. Die Galvanoplastik fand wohl erst durch die Anwendung dieser Substanz ihre weite Verbreitung, indem es nun möglich war, Gipsabgüsse, Wachsmodelle, Holzschnitte u. s. w. mit Leichtigkeit zu copiren und zu vervielfältigen.

Die Matrizen werden jetzt aus fast jedem leicht schmelzbaren oder plastischen Material dargestellt; man wendet dazu namentlich Gutta-Percha, Wachs, Stearin, Gips oder Mischungen von Wachs mit Stearin, Harz oder anderen Substanzen an. Man mischt dem Wachs und dem Stearin gewöhnlich eine gewisse Menge Bleiweiß oder Kreide im Verhältniß von einer Unze des letzteren auf ein Pfund des ersteren zu, indem man das Wachs bei gelindem Feuer schmilzt und dann das Bleiweiß oder die Kreide hinzurührt, läßt erkalten, schmilzt noch zwei bis drei Mal und rührt dabei jedesmal, bis die Masse anfängt zu erstarren. Man umgiebt den zu copirenden Gegenstand ebenfalls mit einem Rande von Papier und gießt das geschmolzene Wachs darauf. Nach dem Erkalten wird es sich leicht abheben lassen. Kleine Gegenstände, wie Münzen, Medaillen, welche nur wenig erhaben gearbeitet sind, lassen sich sehr leicht auf diese Weise copiren. Bei großen Gegenständen, wie bei Medaillons, welche Hautrelief-Formen haben, gelingt dieses aber schwerer, da die Fettmasse dann nicht aus den vertieften unterarbeiteten Stellen herauszubringen ist und auch in so großen Massen bei dem Erkalten durch die ungleiche Zusammenziehung leicht zerspringt. Dem letzteren Uebelstande kann man manchmal abhelfen, indem man dem geschmolzenen Wachs oder Stearin eine größere oder geringere Menge Talg hinzufügt.

Zur Darstellung der Gipsformen werden die Patrizen ebenfalls mit einem Rande umgeben; man rührt dann eine kleine Portion von dem feinsten Gips mit so viel Wasser an, daß der Brei gerade noch erstarrt, bringt von diesem eine dünne Schicht auf den Gegenstand und breitet ihn mit einem Pinsel ganz gleichförmig darüber aus, um die Bildung von kleinen Luftbläschen zu vermeiden. Sobald dieses ziemlich fest geworden ist, wird die übrige Menge des Gipses, welche aber nicht so viel Wasser enthält, darauf gebracht. Das Ganze bleibt 24 Stunden lang stehen, um den Gips erhärten zu lassen. Man nimmt dann den Rand ab und findet in dem Gipsabguß ein vollkommen scharfes Bild, welches sich leicht ablöst, wenn die Patrize vorher mit Oel bestrichen war. Die Gipsmatrize wird darauf langsam am Ofen getrocknet, und, sobald kein Wasser mehr entweicht, mit ihrer Rückseite in geschmolzenes Wachs oder Stearin getaucht. Dieses durchdringt alle Poren des Gipses und gelangt daher rasch an die Oberfläche desselben. Sobald man dieses bemerkt, nimmt man den Gips aus der geschmolzenen Fettmasse und legt einige Scheiben Filtrirpapier auf die Oberfläche, um jeden Ueberschuß des Fettes fortzunehmen, weil dieses sonst in den feinen Linien erstarren würde, so daß das Bild nicht scharf erscheinen würde. Man erreicht dasselbe, wenn man die Gipsform mit Copallack überzieht. Nach dem Erkalten wird die Oberfläche mit Graphit eingerieben. Die Matrize ist dann fertig und kann unmittelbar in den galvanischen Apparat gebracht werden.

Der Gips hat eine eigenthümliche Eigenschaft, welche sich manchmal mit Vortheil benutzen läßt. Er zieht sich nämlich bei dem Erstarren etwas zusammen, so daß die Matrize um etwas kleiner, als die Patrize wird. Wenn man von dem Gipsabguß daher einen zweiten Abguß nimmt und diesen dann wieder als Patrize benutzt, so erhält man, wenn man das Kupfer auf diese Matrize des zweiten Grades niederschlägt, eine Copie, deren Größe sichtbar geringer, als die des Originals ist. Wenn man dieses hinreichend oft wiederholt, so kann man eine beliebige Verkleinerung des Originals erhalten. Wir sahen in dem galvanoplastischen Institut der k. k. Staatsdruckerei in Wien die Copie eines Medaillons, deren Durchmesser dem Halbmesser des Originals entsprach und auf diese Weise hergestellt war, ohne daß die Schärfe des Bildes im Geringsten gelitten hätte.

Für die meisten Zwecke ist das beste Material zur Darstellung der Matrizen jedenfalls die Gutta-Percha. Sie vereinigt alle Anforderungen, welche man an ein derartiges Material stellen kann. Sie wird in der Wärme vollkommen weich, ist dann im höchsten Grade plastisch, dringt bei gelindem Drucke selbst in die feinsten Theile der Zeichnung ein und giebt sie mit absoluter Schärfe wieder. Sie kommt im Handel in hinreichender Reinheit vor, man wählt am besten die, welche in nicht zu dicke Platten ausgewalzt ist, da diese fast gänzlich von den Unreinigkeiten, welche in dem Rohproduct vorkommen, befreit sind. Man legt die Platten einige Minuten lang in siedendes Wasser und knetet sie, sobald sie vollkommen erweicht sind, zu einer gleichförmigen Masse, legt den zu copirenden Gegenstand auf eine Metallplatte, bedeckt ihn mit der weichen Gutta-Percha und legt auf diese noch eine Metallplatte. Die Oberfläche des Guttaperchaballens sowohl wie die Oberfläche des abzuformenden Gegenstandes werden vorher mit feingepulvertem Graphit eingerieben, weil man ohne diese Vorsichtsmaßregel die Guttaperchaform schwer von dem Gegenstande trennen könnte. Das Ganze wird in eine Schraubenpresse gebracht und darin einem allmälig zunehmenden Drucke ausgesetzt. Nachdem die Gutta-Percha völlig erkaltet ist, öffnet man die Presse und nimmt die Form vorsichtig ab. Die Schärfe des Abdrucks kann durch nichts übertroffen werden. Dieses geht so weit, daß Herr Metzger in Braunschweig sich dieses Verfahrens bedienen konnte, um die mit den feinsten Zeichnungen guillochirten Platten zum Druck der Banknoten zu vervielfältigen. Er wandte nur die Vorsichtsmaßregel an, die Gutta-Percha mit einem Tuche vorsichtig zu trocknen und die zu copirende Platte gleichfalls zu erwärmen.

In neuerer Zeit ist von Viil eine neue Formmasse empfohlen worden, die er der Gutta-Percha vorzieht. Er beschreibt ihre Darstellung folgendermaßen:

Man schmilzt Stearinsäure, fügt ein gleiches Gewicht Schellack hinzu und giebt der Masse eine solche Hitze, daß sie sich anzünden läßt. Nachdem man sie angezündet hat, läßt man sie so lange brennen, bis der Schellack, der sich bei der größeren Wärme von der Stearinsäure getrennt hat, sich wieder mit derselben vereinigt. Zur Probe läßt man einen Tropfen der Masse auf eine kalte Metallplatte fallen; nimmt dieser gepulverten Graphit willig an, dann ist die Masse genug gebrannt; thut er es nicht, so muß man mit dem Brennen fortfahren. Hat sich die Probe gut gezeigt und hat man dann die Flamme ausgeblasen, so setze man etwas fein geschlämmten Graphit hinzu. Nimmt man von diesem zu wenig, so hat die Masse nicht die nöthige Leitung, und nimmt man zu viel, dann wird die Masse spröde, so daß sie beim Prägen Risse bekommt.

Es kommt dabei wesentlich darauf an, daß man nicht zu lange brennen läßt, denn sonst wird das Ganze leicht in eine klebrige, schmierige Masse verwandelt, welche nach dem Erkalten nicht mehr erhärtet. Ist die Masse richtig zubereitet, so nimmt sie nach dem Erstarren ein hornartiges Ansehen an und liefert, nachdem man sie wieder erwärmt hat, beim Prägen einen sehr scharfen Abdruck.

Nach unseren Versuchen ist es indessen sehr schwierig, den richtigen Punkt, bei welchem man die Masse verlöschen muß, zu finden. Man erhält manchmal eine Substanz, welche den Graphit nicht gut annimmt, manchmal eine solche, welche schmierig und klebrig bleibt. Wir können diese Vorschrift daher nicht empfehlen, um so weniger, da man mit der Gutta-Percha bei richtiger Behandlung so scharfe Abdrücke erhält, als sie in der Kunst nur gefordert werden können. Zeichnungen, die mit so feinen Linien ausgeführt sind, daß man sie mit bloßen Augen kaum erkennen kann, werden durch Gutta-Percha mit aller Schärfe wiedergegeben.

Die Anwendung der Gutta-Percha ließ sich der Fabrikant Gueyton in Paris im Januar 1851 patentiren; das Verdienst der ersten Einführung der Gutta-Percha gebührt aber Herrn Mezger. Er wandte sie, nach mündlicher Mittheilung desselben, schon im Jahre 1846 an und machte einen Pariser Galvanoplasten, den er zufällig auf einer Reise traf, mit seinem Verfahren bekannt. Ob dieser mit Herrn Gueyton in Verbindung steht oder nicht, wollen wir nicht untersuchen.

So große Vorzüge die Gutta-Percha als Material zur Darstellung der Formen für die meisten Zwecke auch hat, so hat sie doch auch ihre Nachtheile, wie von Varrentrapp hervorgehoben ist, welche sich namentlich beim Abformen der Holzstöcke der Buchdrucker geltend machen. Diese Nachtheile bestehen nach Varrentrapp darin, daß sie 1) nicht hinreichend rein im Handel zu haben ist und daß die in Form kleiner Knötchen darin vertheilten Unreinigkeiten, welche dicht unter der Oberfläche der Form liegen, nach dem Abheben der Form sich heben und so die vollständige Ebenheit der Oberfläche beeinträchtigen; es macht sich dieses namentlich beim Druck bemerklich, wenn größere Flächen in schwarzer Farbe erscheinen sollen. 2) Enthält die erweichte Gutta-Percha stets noch Wassertheilchen, welche beim Pressen mit dem Holzstock in Berührung kommen, sich in die Poren des Holzes ziehen und ein Aufquellen bewirken, wodurch ebenfalls Unebenheit der Oberfläche herbeigeführt wird, die selbst nach vorsichtigem Trocknen nicht wieder zum Verschwinden zu bringen ist. 3) Haftet stets der Kupferniederschlag mehr oder weniger fest an der Gutta-Percha-Form, so daß er, wenn man ihm nicht eine verhältnißmäßig große Stärke gegeben hat, nicht ohne Verbiegung von der Form zu trennen ist.

Aus diesen Gründen giebt Varrentrapp den Wachsformen den Vorzug und stellt sie auf folgende Weise dar:

In einer kupfernen Schale schmilzt man reines gelbes Wachs auf dem Wasserbade. Sobald es zergangen, fügt man etwas venetianischen Terpentin, $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{16}$ vom Gewicht des Wachses zu und vermischt beide durch Umrühren. Man erhält die Masse einige Zeit im geschmolzenen Zustande, wobei sich alle etwa vorhandenen Unreinigkeiten entweder an der Oberfläche oder am Boden abscheiden. Erstere entfernt man durch Abstreichen mit einem Kartenblättchen, dann gießt man das Wachs langsam von den Unreinigkeiten ab in bereitstehende kleine Kästchen, welche aus Messingblech mit etwa $\frac{1}{4}$ Zoll hohem Rande gefertigt und etwas größer als die abzuformenden Holzstöcke sind. Hierin läßt man das Wachs langsam erkalten und sorgt durch Abziehen mit einem Kartenblatt für vollständige Reinheit der Oberfläche. Auf das erstarrte, aber noch lauwarme Wachs bringt man Graphit und bürstet die Oberfläche mit einem Dachshaarpinsel oder einer Sammetbürste blank.

Ehe noch das Wachs ganz kalt geworden, legt man den mit Graphit gebürsteten Holzstock darauf und prägt ihn unter einer starken, nicht schiebenden Presse genügend ein. Bei richtig getroffenem Verhältniß zwischen Wachs und Terpentin zeigt der Holzstock keine Neigung zum Festhaften und läßt sich leicht abheben. Das Wachs darf aber auch nicht zu hart sein, sonst bilden sich beim Erkalten und beim Einpressen Sprünge. Sollte eine Prägung nicht scharf genug ausgefallen sein, so kann man, nachdem man den Holzstock und die Wachsform von Neuem mit Graphit gebürstet hat, noch eine Nachprägung vornehmen. Die fertige Matrize wird nun mit einem metallischen Leiter, einem Messingstreifen, Kupferdraht versehen, an welchem sie in dem galvanischen Apparat befestigt und mit dem Zink verbunden werden kann. Dann bestäubt man nochmals mit Graphit, bürstet vollkommen blank und entfernt durch Aufblasen allen überschüssigen Graphitstaub. Die Ränder des Kästchens, sowie die Seiten und den Rücken bestreicht man mittelst eines Pinsels mit geschmolzenem Wachs, um den Niederschlag des Kupfers an nutzlosen Stellen zu verhindern; von anderen Stellen, die nicht verkupfert werden sollen, aber doch mit Graphit bestäubt waren, kratzt man den Graphit leicht ab, begießt die Matrize mit Spiritus und senkt sie sofort in den Apparat. Dieses Benetzen mit Spiritus ist das sicherste Mittel, um alle Luftbläschen, die im entgegengesetzten Fall in Form von Löchern im Niederschlage erscheinen

würden, zu entfernen und um eine sofortige gleichmäßige Benetzung der Graphitschicht durch die Kupfervitriollösung herbeizuführen.

Nach etwa 24 Stunden pflegt der Niederschlag stark genug zu sein, man braucht dann nur auf die Metallplatte etwas kochendes Wasser zu gießen, um sie leicht aus der Matrize heben zu können. Das Wachs kann man immer von Neuem gebrauchen, der sich allmälig darin ansammelnde Graphit thut keinen Schaden, sollte er sich zu sehr sammeln, so hält man das Wachs längere Zeit auf dem Wasserbade geschmolzen und kann es dann vom Graphit abgießen; sollte das Wachs zu trocken werden, so fügt man eine geringe Menge Terpentin hinzu. (Dingler's polyt. Journ. 175, 122.)

Es geht aus der Natur der Sache hervor, daß alle die bis dahin angeführten Methoden nur dann anwendbar sind, wenn es sich darum handelt, eine Seite eines nur schwach erhaben gearbeiteten Gegenstandes zu copiren. Ist derselbe aber vielfach unterarbeitet oder will man Copien von Statuetten, Büsten u. dgl. darstellen, so muß man ein anderes Verfahren einschlagen. Man könnte zwar die einzelnen Theile besonders abformen und den Gegenstand aus mehreren Niederschlägen zusammensetzen, man würde dann aber mit vielen Nähten und Löthstellen zu thun haben, wodurch der Gegenstand leicht zerstört würde. Man vermeidet dieses, indem man Formen von elastischen Substanzen bildet. Dazu eignet sich eine ähnliche Composition, wie sie die Buchdrucker zu Anfertigung ihrer Walzen anwenden. Sie besteht aus Leim und Syrup, im Verhältniß von 4 Pfd. des ersteren auf 1 Pfd. des letzteren. Der Leim wird einige Stunden lang in kaltes Wasser gelegt, um ihn aufquellen zu lassen, und darauf in einem Metallkessel, welcher in einem Wasserbade steht, erwärmt. Sobald er flüssig wird, fügt man den Syrup allmälig hinzu und vermischt beides durch kräftiges Rühren. Der Gegenstand, von dem man die Form zu nehmen wünscht, wird darauf in ein cylindrisches Gefäß gestellt. Man beschwert die Patrize mit Gewichten, um sie auf dem Boden des Gefäßes zurückzuhalten; wenn sie aus einer Gipsstatue besteht, so erreicht man dieses am besten, indem man den inneren Raum mit Sand ausfüllt und die Oeffnung im Boden mit Papier verklebt, um das Herausfallen des Sandes zu verhindern. Dieses muß unter allen Umständen geschehen, wenn die Form im Innern hohl ist und eine Oeffnung hat, weil sonst die geschmolzene Mischung in diese eindringen würde. Man bestreicht dann sowohl das Innere des Gefäßes als auch die Patrize mit Oel und gießt die geschmolzene Mischung in das Gefäß, bis es so weit davon angefüllt ist, daß die Patrize wenigstens einen Zoll hoch bedeckt wird. Man läßt das Ganze erkalten und nimmt die Leimform mit dem Modelle heraus, indem man das Gefäß auf einem Tische umkehrt. Die Leimform wird dann mit einem scharfen Messer aufgeschnitten, und zwar, wenn man eine Büste copirt, auf die Weise, daß man am hinteren Theile des Kopfs anfängt und den Schnitt über den Rücken und einen Theil der Vorderseite fortführt, ohne das Gesicht zu berühren. Man dehnt die Form so weit aus, als erforderlich ist, um die Patrize durch einen Gehülfen herausnehmen lassen zu können.

Man hat dann eine Matrize des zu copirenden Gegenstandes, die aber aus einer löslichen Substanz besteht und daher nicht unmittelbar in den galvanischen Apparat gebracht werden kann. Man kann aber damit eine beliebige Menge von Abgüssen in irgend einem anderen Material machen. Dazu eignet sich eine Mischung von Wachs und Harz mit einem Zusatz von Talg oder Stearin am besten. Diese Substanzen werden geschmolzen und so weit abgekühlt, daß sie gerade anfangen zu erstarren, dann vorsichtig in die Form gegossen und in dieser so lange gelassen, bis die Fettmasse fest geworden ist. Auf den richtigen Temperaturgrad der Mischung ist namentlich zu achten, denn wenn dieser nur etwas zu hoch ist, so würde die Form geschmolzen werden und somit Mühe und Arbeit verloren sein. Es ist daher bei der Auswahl der Materialien für die Composition darauf zu achten, daß sie bei einer möglichst niedrigen Temperatur fest werden und dennoch scharfe Abgüsse liefern. Eine solche besteht aus:

24 Th. Wachs,
12 „ Talg und
4 „ Harz.

Sie kann lauwarm angewendet werden und hat eine bedeutende Festigkeit.

Man erhält so eine genaue Copie des Modells in Wachs, welche leicht aus der Leimform genommen werden kann. Auf diese Weise lassen sich eine beliebige Menge von Abgüssen herstellen, bis die Form durch einen Zufall zerstört wird. Diese können direct mit Metall überzogen werden. Nach einem Verfahren, welches wir später beschreiben werden, kann man das Kupfer unmittelbar auf die Wachsform niederschlagen und dabei gleich eine Copie erhalten, welche das Modell mit aller Schärfe wiedergiebt. Will man die Statuette aber in Silber ausführen, so macht man das Wachs zuerst durch einen Ueberzug von Graphit leitend und läßt dann eine dünne Schicht von Kupfer auf die gewöhnliche Weise ablagern. Sobald diese so stark geworden ist, daß man die Kupferschicht berühren kann, ohne sie zu verbiegen, nimmt man die Figur aus dem Apparat und setzt sie in heißes Wasser. Die Fettmasse wird dadurch geschmolzen und fließt aus. Die innere Höhlung des Kupfers wird mit Aetzlauge und Alkohol gereinigt, um sie von allem Fett zu befreien, und kann dann als Matrize benutzt werden. Man läßt Silber darin niederschlagen und schält die Kupferhülle, sobald das Silber hinreichend stark geworden ist, ab. Soll der Gegenstand in Gold ausgeführt werden, so verfährt man auf dieselbe Weise. Man kann dann aber das Kupfer ablösen, indem man das Ganze in Salpetersäure legt, wodurch das Kupfer gelöst, das Gold aber nicht angegriffen wird. Bei silbernen Figuren kann man das Kupfer auf eine ähnliche Weise entfernen. Die Figur wird dazu in eine Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali gelegt, das Kupfer wird gelöst, das Silber nicht.

Die Matrizen von Gipsfiguren lassen sich auf ähnliche Weise darstellen. Der Gips wird zuerst mit Fett gesättigt oder mit Lack bestrichen, mit Graphit leitend gemacht, dann eine ziemlich starke Schicht Kupfer dar-

auf niedergeschlagen. Die Kupferhülle umgiebt den Kern von Gips. Um beide zu trennen, schneidet man sie in der Mitte durch und nimmt den Gips heraus, welches namentlich durch Kochen mit einer schwachen Sodalösung erleichtert wird. Die beiden Kupfertheile werden wieder vereinigt und können dann als Matrizen dienen.

Ein anderes Verfahren wurde Lefèvre und Thouret patentirt und durch Dingler's polytechnisches Journal mitgetheilt. Es beruht auf der Anwendung einer gelatinösen Substanz, welche in den galvanischen Bädern unauflöslich und ein Leiter der Elektricität ist.

Angenommen, es soll irgend ein Modell in Metall durch Galvanoplastik copirt werden, so beginnt man damit, dieses Modell mit einem Rahmen aus einer nicht leitenden Substanz zu umgeben und es auf den am meisten hervortretenden Theilen mit Draht oder sonstigen metallischen Körpern zu bedecken, durch welche man die Form, wenn man sie in das galvanische Bad taucht, mit der Batterie in Verbindung bringen kann. Darauf gießt man über diejenige Seite des Modells, welche man reproduciren will und die den Draht oder die metallischen leitenden Körper empfängt, schmelzenden, d. h. auf den geeigneten Grad erhitzten Leim. Diese Substanz füllt nothwendig alle Vertiefungen des Modells aus und gelangt bis zu den am meisten hervortretenden Theilen, indem sie sogar die Drähte überzieht. Um die Form zu conserviren, überzieht man die ganze dem Modell entgegengesetzte Seite mit einer Schicht von Firniß oder irgend einer fettigen Substanz, welche das Auflösen des Leims in dem Bade, worin man operiren muß, verhindert. Wenn man alsdann nach der Abkühlung den Rahmen des Modells wegnimmt, so hat man eine Leimform, deren eine Seite alles das vertieft enthält, was am Modell erhaben ist. Man bestreut die Oberfläche mit einem sehr feinen Metallpulver oder Graphit. Die Matrize liefert, nachdem das Metall darauf niedergeschlagen ist, sehr feine und scharfe Abdrücke.

Eine andere Methode des Formens ist von Herrn Lenoir in Paris mitgetheilt. Er bedient sich dazu einer Masse aus 500 Th. Gutta-Percha, 200 Th. Schweineschmalz und 150 Th. Harz. Diese Mischung ist so weich, daß sie sich schon mit der Hand in alle Vertiefungen der Form eindrücken läßt. Er stellt die Form in zwei Stücken dar und zwar auf die Weise, daß er die eine Seite des Modells zuerst mit Gips umgießt. Um ein genaues Anschließen der beiden Formen möglich zu machen, bringt er in dem Rande der Gipsform kleine Löcher an, welche in dem Gutta-Percha-Abguß als kleine Zapfen erscheinen. Die Gutta-Percha wird in einem Metallkasten im Wasserbade auf nahezu 100° erwärmt und dann über die frei gebliebene Seite des Modells gelegt und durch gelindes Drücken mit den Fingern möglichst in alle Vertiefungen eingetrieben. Der Ueberzug besteht also zur Hälfte aus Gips und zur Hälfte aus Gutta-Percha. Die Gutta-Percha-Hälfte wird vorsichtig abgenommen und darauf auch diese Stelle mit Gips abgeformt. Nach dem Erstarren des Gipses entfernt man die alte Form von den Stellen, welche noch nicht in Gutta-Percha copirt sind, und nimmt dann auch davon einen Abdruck. Man hat dann eine vollständige Matrize des Modells in zwei Stücken, die sich aber genau mit einander vereinigen lassen. Die innere Oberfläche derselben wird mit Graphit leitend gemacht und mit dem Zinkpol der Batterie in Verbindung gebracht.

Nachdem man nach einer dieser verschiedenen Methoden eine passende Form erhalten hat, kommt es darauf an, sie möglichst leitend zu machen. Dies geschieht, wie wir schon angeführt haben, meistens durch Graphit. Man vertheilt ihn möglichst gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche, indem man ihn mit einem Beutel darauf stäubt und dann mit einem weichen Pinsel oder einer Bürste so lange auf der Oberfläche herumfährt, bis dieselbe völlig metallglänzend geworden ist. Die Annahme des Graphits wird dadurch erleichtert, daß man manchmal auf den Gegenstand haucht und ihn so mit einer dünnen Schicht von Feuchtigkeit überzieht. Die Vertheilung des Graphits muß auf das Allersorgfältigste geschehen, damit jede, selbst die kleinste Stelle, damit bedeckt ist, da sonst in der fertigen Figur Löcher erscheinen würden, indem das Metall nur an den Theilen der Matrize abgelagert wird, wo dieselbe vollkommen leitend ist. Auf die Qualität des Graphits kommt ebenfalls viel an; der englische ist jedenfalls der beste, und der, welcher dort im Handel unter dem Namen Dix's Blacklead in kleinen Packeten vorkommt, wird von Praktikern sehr gerühmt. Kann man sich diesen nicht verschaffen, so thut man wohl, die gewöhnlichen Graphitsorten durch Auswaschen mit Säuren und Glühen zu reinigen. Der nach Brodie's*) Verfahren präparirte Graphit übertrifft aber alle übrigen an Güte und Zartheit.

Ein anderes Verfahren, die Oberfläche einer Matrize leitend zu machen, besteht darin, daß man sie mit einer dünnen Schicht Silber oder Gold überzieht. Früher, ehe man den Graphit anwandte, geschah dieses fast allgemein, indem man die Form mit Silber- oder Goldpulver, welche im Handel als echte Silber- oder Goldbronze vorkommen, bestreute. Auf chemischem Wege kann man dasselbe erreichen und zwar nach Parkes' Patent folgendermaßen: 64 Gran Wachs oder Talg werden geschmolzen, dann werden 8 Gran fein zerschnittenes Kautschuk in 160 Gran Schwefelkohlenstoff gelöst und die geschmolzene Fettmasse in diese Flüssigkeit getröpfelt; beim Umschütteln wird auch diese gelöst werden. Darauf bringt man 64 Gran Phosphor in 960 Gran Schwefelkohlenstoff und vermischt beide Flüssigkeiten mit einander. Die Silberlösung wird dargestellt, indem man $18\frac{1}{4}$ Gran feines Silber mit einer geringen Menge Salpetersäure erwärmt, die freie Säure durch Abdampfen entfernt und die Flüssigkeit mit 20 Unzen destillirten Wassers verdünnt. Die Goldlösung enthält $5\frac{1}{2}$ Gran reines Gold in Königswasser gelöst und 20 Unzen destillirtes Wasser.

Die Matrize wird, nachdem der Leitungsdraht und eine Anzahl anderer feiner Drähte, welche die Elektri-

*) Dingler's polytechn. Journ. 139, 25.

cität über seine ganze Oberfläche vertheilen sollen, mit derselben verbunden sind, eine Minute lang in die Phosphorlösung getaucht und dann eine halbe Stunde oder 40 Minuten der Luft ausgesetzt. Man legt sie darauf eine oder zwei Minuten in die Silberlösung, wodurch sie eine schwarze Farbe erhält, indem das Silber reducirt wird.

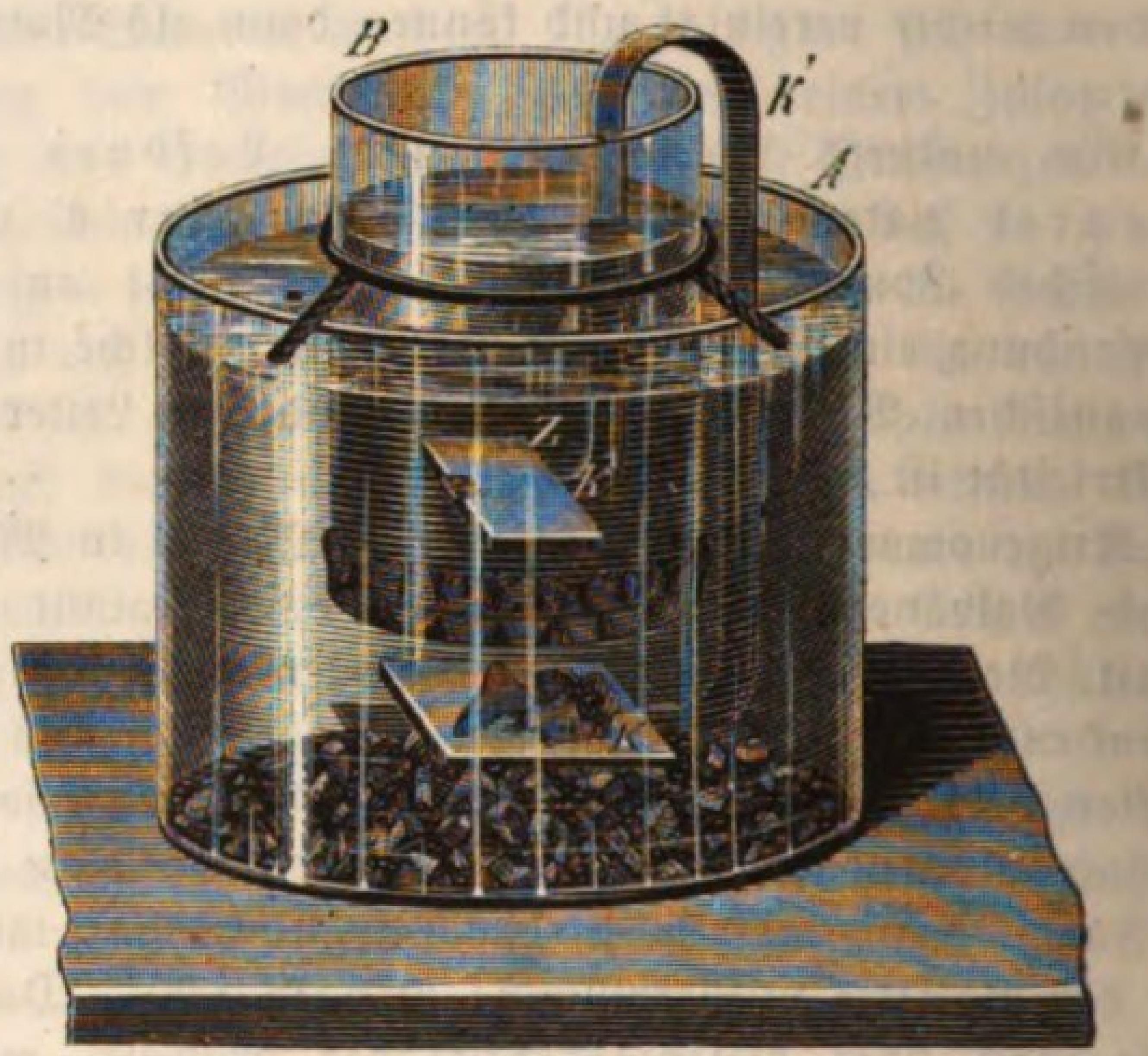
Soll eine Glasoberfläche leitend gemacht werden, um einen Metallüberzug zu erhalten, so hat man dazu verschiedene Verfahren, je nachdem das Metall innerhalb oder außerhalb des Gegenstandes abgelagert werden soll. Will man ein Glasgefäß von außen mit Kupfer überziehen, so macht man es leitend, indem man es eine kurze Zeit den Dämpfen der Flußsäure aussetzt, wobei alle die Theile, auf denen kein Kupfer abgeschieden werden soll, mit Wachs überzogen sein müssen. Die Dämpfe der Flußsäure greifen das Glas an und machen die Oberfläche desselben rauh. Sie üben einen noch weit zerstörenderen Einfluß auf die Haut aus. Man muß daher namentlich Sorge tragen, daß die Dämpfe nie die Hände berühren können, indem man sonst sehr schmerzende Wunden erhalten würde. Die mattgeätzten Stellen des Glases nehmen den Graphit leicht an. Man braucht das Glas dann nur an den leitend gemachten Stellen mit einem Kupferdrahte zu umwickeln und diesen mit der Batterie zu verbinden, um eine völlig gleichmäßige Ablagerung von Metall zu erlangen.

Im Innern der Glasgefäße wird man wohl selten einen Metallniederschlag auf galvanischem Wege herstellen, da man selbst ohne Elektricität einen schönen Silberüberzug erlangen kann. Will man aber dennoch eine Kupferablagerung darin machen, so muß man die Leitung erst durch einen Silberüberzug herstellen, den man durch Zersetzung einer Silberlösung erhält. Man löst 2 Th. salpetersaures Silber in 3 Th. Wasser, versetzt die Flüssigkeit so lange mit Salmiakgeist, bis der dadurch entstandene Niederschlag gerade wieder gelöst ist, und mischt dann 3 Th. Alkohol zu. Man gießt diese Lösung in das Gefäß, welches vorher vollkommen gereinigt sein muß, fügt eine Lösung von Traubenzucker in schwachem Weingeist hinzu, erhitzt im Wasserbade allmälig auf 65 bis 70° und entfernt das Gefäß aus dem warmen Wasser, sobald man bemerkt, daß der Silberspiegel mit schönem Glanze erscheint. Die Flüssigkeit wird ausgegossen, das Gefäß mit destillirtem Wasser gespült und in den Zersetzungsapparat der Batterie gebracht.

Nachdem wir so die Vorbereitung für die galvanoplastischen Arbeiten kurz beschrieben haben, wollen wir jetzt zu den Operationen selbst übergehen.

Die einfachste Form der Apparate, welche sich aber namentlich zur Darstellung von kleinen Gegenständen eignen, sind die Zellen oder Elemente von Becquerel und Daniell. Die erste ist in Fig. 705 dargestellt. Sie besteht aus einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße A, in welchem ein gläserner Cylinder B, dessen untere Oeffnung mit einer porösen Membran, Thierblase, Leder, Pergamentpapier überspannt, aufgehängt ist, indem man ihn mit Draht umwunden hat, dessen Enden auf dem Rande das Gefäßes A ruhen. Das äußere Gefäß A wird mit Kupfervitriollösung gefüllt, dann in den Cylinder B verdünnte Schwefelsäure gebracht und ein Stück Zink Z, welches an den kupfernen

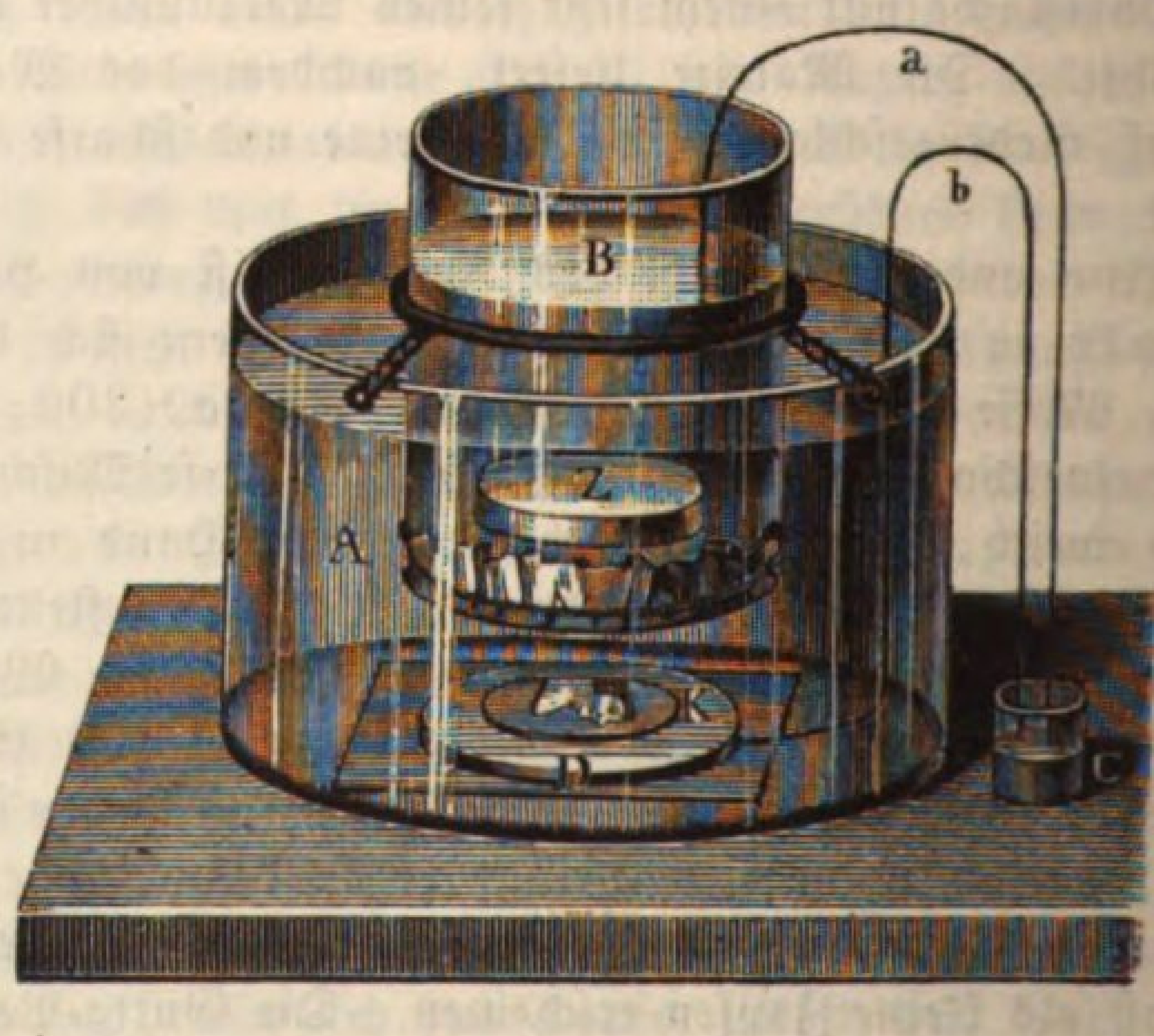
Fig. 705.



Bügel K' angelöthet ist, hineingehängt. Die Matrize ruht auf dem unteren ringförmigen Theile des Bügels K. Um die Abscheidung des Kupfers auf K' zu verhüten, überzieht man den Theil desselben, welcher sich in der Flüssigkeit befindet, mit einer Lösung von Siegellack in Alkohol und verbindet ihn mit der Matrize nur dadurch, daß man an einzelnen Stellen das Siegellack fortnimmt, dort feine Drähtchen befestigt und diese auf die leitende Oberfläche der Matrize gelangen läßt.

Derselbe Apparat in etwas größerer Form und mit einigen Modificationen ist in Fig. 706 dargestellt. A ist

Fig. 706.

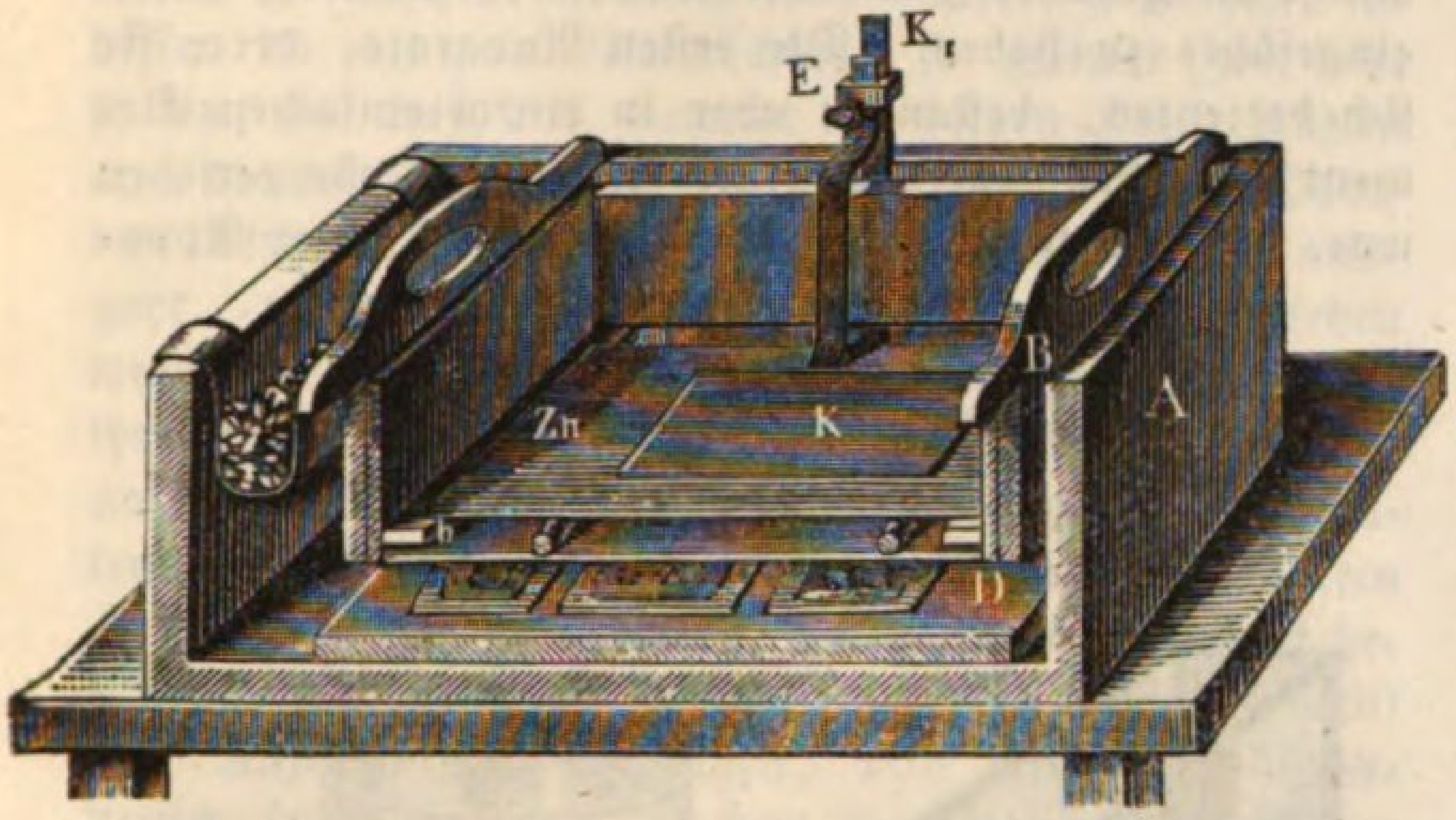


das Gefäß, welches die Kupferlösung enthält, B der mit Blase überspannte Cylinder, D ein durch Gewichte beschwerter Holzblock, auf dem die Matrize K befestigt wird, Z die Zinkplatte, von der ein Draht a in das mit Quecksilber gefüllte Glas C reicht. Der Strom wird durch den Draht b von C auf die leitende Oberfläche der Matrize K geleitet.

Ein Apparat nach demselben Princip, welcher sich aber zur gleichzeitigen Darstellung von mehreren Nieder-

schlägen eignet, ist in Fig. 707 gezeichnet. *A* ist ein großer mit Gutta-Percha ausgelegter Kasten. In diesem hängt ein etwas kleinerer Kasten *B*, dessen Boden

Fig. 707.



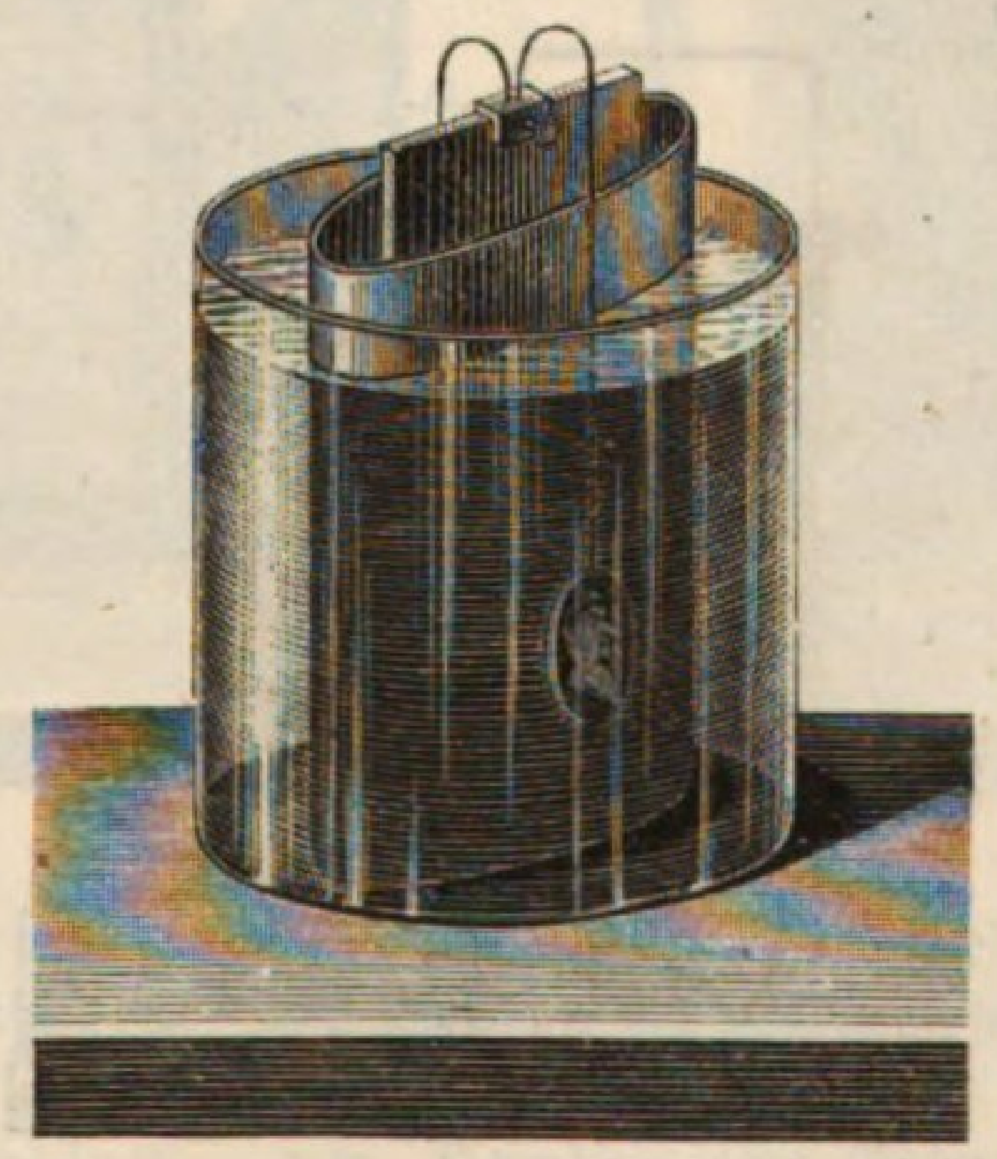
durch eine Scheibe von Leder oder Pergament gebildet wird. An diesem ist an den Seiten die Leiste *b* angenagelt, an ihr ist ein Stück starke Leinwand befestigt, welche theils dazu dient, die Zinkplatte *Zn* zu tragen, theils aber auch, um zu verhindern, daß die Unreinigkeiten des Zinks nicht auf die Lederscheibe fallen. Die Zinkplatte ist mit dem Bügel von Kupferblech *K* verbunden. In dem Kasten *A* liegt das Brett *D*, welches durch Bleistreifen so beschwert ist, das es nicht in der Flüssigkeit schwimmt. Die Bleistreifen sind mit Siegellackfirniß oder Gutta-Percha überstrichen, um die Abscheidung von Kupfer zu vermeiden. Auf die obere Seite des Brettes ist der kupferne Bügel *K'* genagelt. Derselbe ist, so weit er die Flüssigkeit und das Brett berührt, durch einen Ueberzug von Gutta-Percha isolirt. Die Klemmschraube *E* verbindet die beiden kupfernen Bügel. Ein rinnenförmig gebogenes siebförmig durchlöchertes Kupferblech *D* taucht oben in die Kupferlösung, es wird während der Operation mit Krystallen von Kupfervitriol gefüllt erhalten und dient dazu, stets eine gleichmäßige Sättigung der Flüssigkeit zu unterhalten. Will man Niederschläge mit diesem Apparate darstellen, so legt man die erste Matrize auf den Theil des kupfernen Bügels, welcher auf dem Brette befindlich ist, und verbindet diesen mit der leitenden Oberfläche, indem man einen Messingstift durch die Matrize und den Bügel in das Brett treibt. Unter das andere Ende der Matrize legt man ein kleines Stückchen durch Gutta-Percha isolirtes Kupferblech, so daß es noch einen halben Zoll unter der Matrize hervorsteht, und bringt es ebenfalls durch einen Messingstift mit der leitenden Oberfläche in Berührung. Auf dieses Blech wird die zweite Matrize gelegt, ebenfalls mit einem Stift daran befestigt und so fort, bis alle Formen, in welchen man Kupfer niederschlagen will, sich auf dem Brette befinden. Man reibt dann die Oberfläche derselben, sowie die Köpfe der Stifte auf das Sorgfältigste mit Graphit ein, bringt das Brett in den mit Kupfervitriollösung gefüllten Kasten, hängt den Kasten *B* mit der Zinkplatte in *A*, füllt ihn mit verdünnter Schwefelsäure und verbindet die beiden kupfernen Bügel durch die Klemmschraube. Der galvanische Strom geht dann durch diese und den Stift auf die Oberfläche der ersten Matrize, schlägt dort Kupfer nieder, geht durch den zweiten Stift und die kleine Kupferplatte auf die zweite Matrize und so fort und bewirkt eine gleichmäßige Ablagerung von Kupfer auf sämmtlichen leitenden Oberflächen, welche mit einander in Verbindung stehen. Dieser Apparat eignet sich namentlich zur Copirung von Holzschnitten, von denen mit Gutta-Percha Matrizen dargestellt sind.

Die Form dieses Apparats läßt sich auf verschiedene Weise modificiren; so ziehen Manche vor, ihn dahin abzuändern, daß nicht der Boden des Kastens *B*, sondern eine der Seitenwände durch eine Membran gebildet wird; die Formen werden dann selbstverständlich nicht in horizontaler, sondern in verticaler Lage eingebracht. Es ist dies eine unwesentliche Abänderung, die wenig oder nichts zum Erfolge der Operationen beiträgt.

Die Becquerel'sche Kette unterscheidet sich, wie man sieht, nur wenig von der Daniell'schen Batterie. Der poröse Thon- oder Porzellancylinder der letzteren ist darin durch eine Thierblase, Leder oder Pergamentpapier ersetzt. Der ganze Apparat kann daher zu jeder Zeit und fast ohne Kosten hergerichtet werden. Die gläsernen Gefäße in Fig. 705 und 706 können durch hölzerne ersetzt werden; dazu eignen sich namentlich für die äußeren Gefäße kleine hölzerne Kübel von 9 Zoll Durchmesser und 5 Zoll Höhe, für die inneren, *B*, hölzerne Schachteln, deren Böden herausgenommen sind.

Der Daniell'sche Apparat, welchen wir schon in Fig. 704 dargestellt haben, und von dem in Fig. 708

Fig. 708.



noch eine andere Modification gezeichnet ist, eignet sich vorzüglich zum Copiren von Münzen und Medaillen. Er besteht aus einem äußeren Glasgefäße, welches die Kupferlösung enthält, einer länglichen viereckigen oder an den beiden Seiten abgerundeten Thonzelle mit der Zinkplatte und Schwefelsäure. Die Matrize wird mit Kupferdraht umwunden, dieser durch Graphit mit der Oberfläche in leitende Berührung gebracht, durch eine Klemmschraube mit der Zinkplatte verbunden und so in den Apparat gesetzt. Man ist indessen nicht darauf beschränkt, nur eine Matrize mit der Zinkplatte zu verbinden, sondern man kann mehrere durch Kupferdrähte

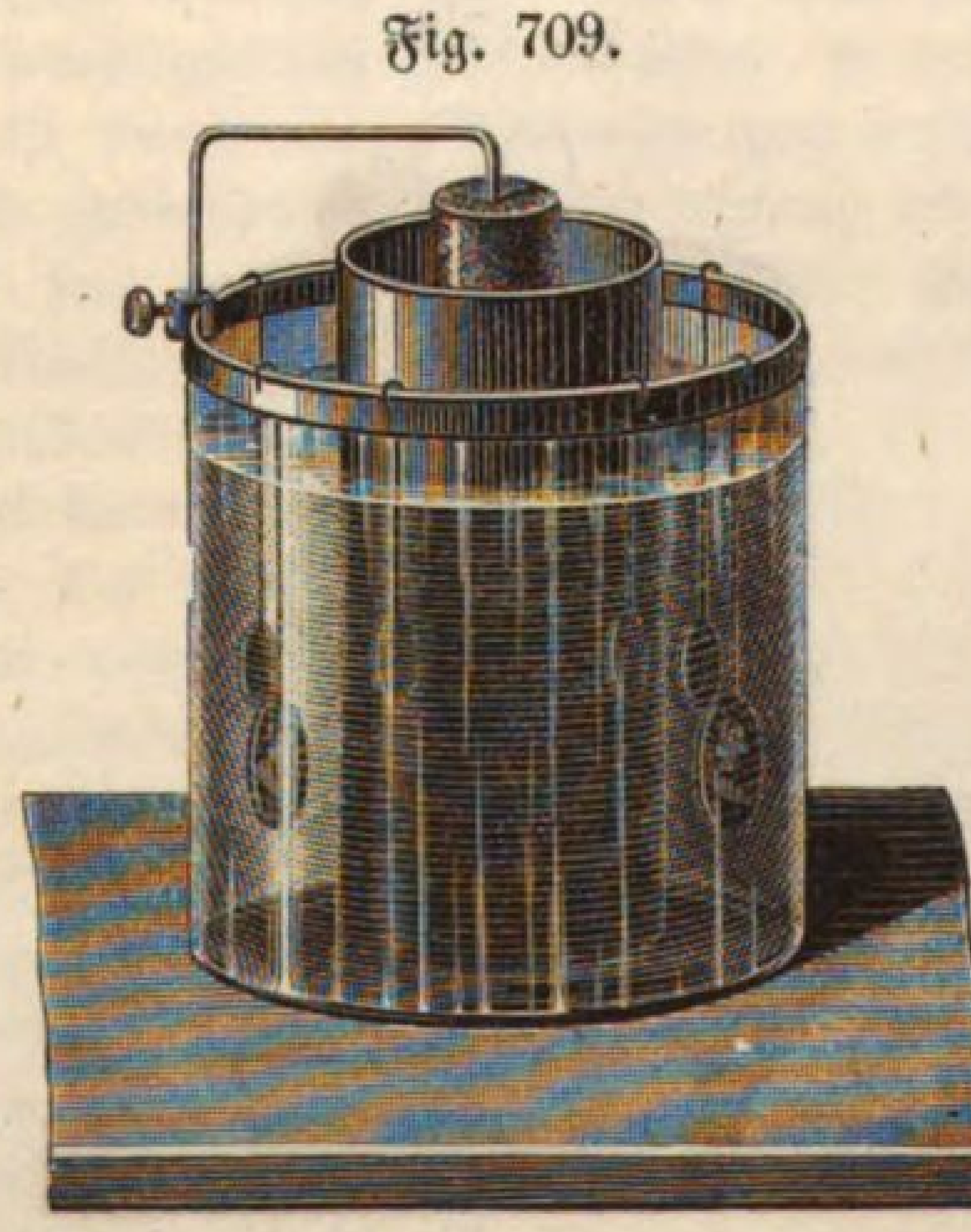
daran anbringen und hat nur dafür zu sorgen, daß sie einander nicht berühren.

In dem porösen Gefäß kann man statt der Schwefelsäure eine concentrirte Lösung von Kochsalz, Zinkvitriol, Salmiak oder anderen Salzen anwenden. Man zieht aber die Schwefelsäure vor, weil sie den kräftigsten Strom erregt und leicht zu erhalten ist. Man verdünnt sie gewöhnlich mit 24 Th. Wasser.

Das Kupfer scheidet man stets aus der Lösung des Kupfervitriols ab, da dieses Salz verhältnißmäßig rein und für billigen Preis im Handel zu haben ist. Die Abscheidung der übrigen Metalle werden wir später beschreiben. Die Kupferlösung stellt man dar, indem man Kupfervitriol mit warmem Wasser übergießt und damit umrührt, bis nichts mehr aufgenommen wird. Man läßt erkalten und wird dann gewöhnlich finden, daß ein Theil des Salzes wieder in Krystallen ausgeschieden ist. Die gesättigte kalte Lösung wird filtrirt und mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Wenn der Apparat in Thätigkeit ist, bringt man Kupfervitriol in einem Beutel oder einem metallenen Siebe in die Flüssigkeit, um die Lösung gesättigt zu erhalten und um ihr so viel Kupfer wieder zuzuführen, als ihr durch die galvanische Zersetzung entzogen wird.

Alle kleineren Gegenstände können mit diesem Apparate leicht copirt werden, für größere wendet man besser stärkere Batterien mit besonderen Zersetzungszellen an. Wir wollen hier nur noch einen Apparat anführen, der sich namentlich eignet, um eine größere Anzahl von kleinen Gegenständen auf einmal zu copiren. Seine Construction ist durch Fig. 709 erklärt. Der

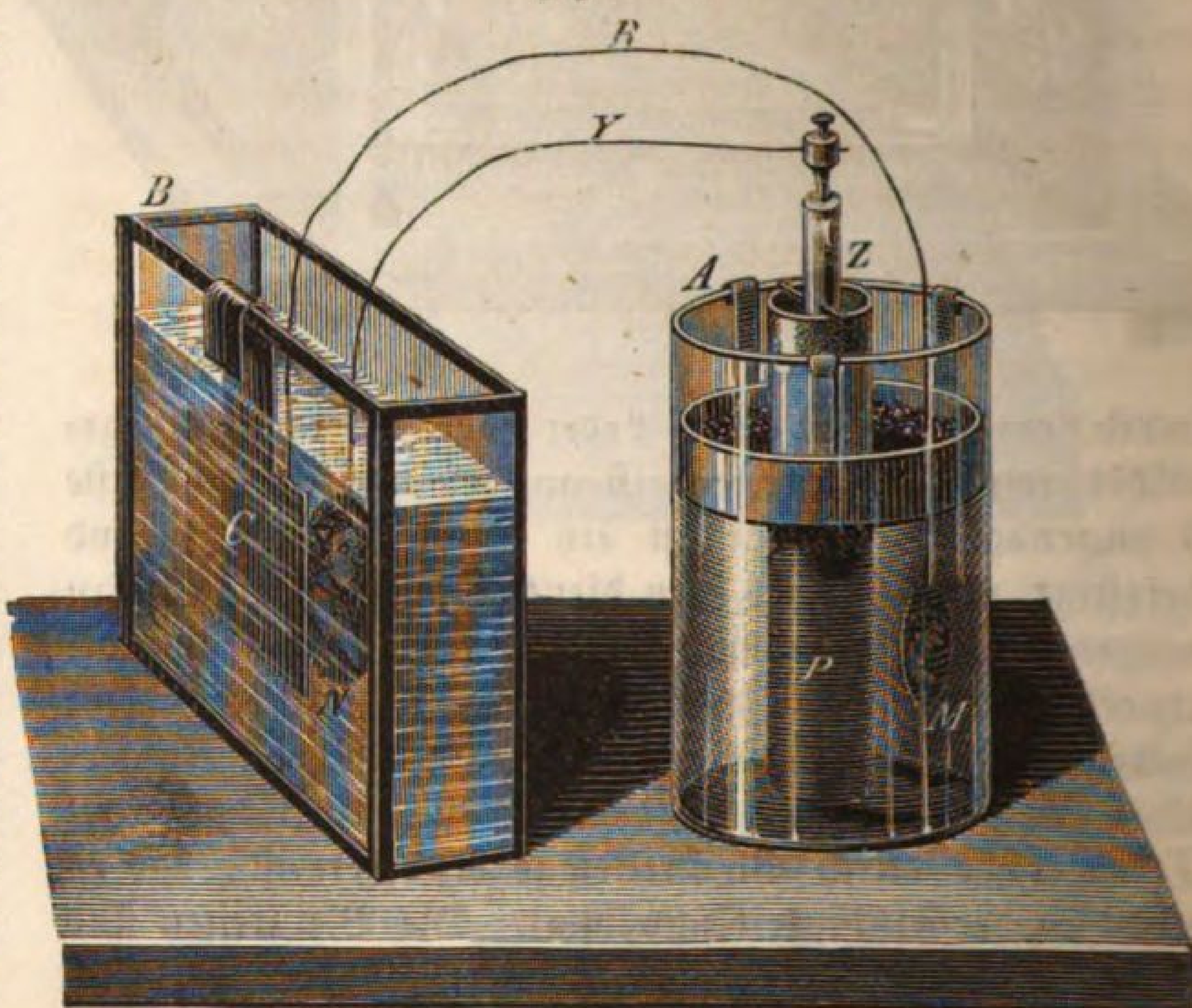
Fig. 709.



poröse Cylinder mit dem Zinkblock steht in einem größeren runden Gefäß. Das letztere ist mit einem kupfernen Ringe umgeben, der durch einen Draht und Klemmschraube mit dem Zinkblock verbunden ist. Die Matrizen werden mit den kupfernen Drähten an diesem Ringe aufgehängt und stehen so mit dem Zinkblock in Verbindung.

Im ersten Stadium der Galvanoplastik kannte man nur die einfache Becquerel'sche oder Daniell'sche Kette. Es war daher ein großer Vortheil, als man die Batterie mit einer getrennten Zersetzungszelle einführte, da man dadurch den Strom bedeutend verstärken oder nach Belieben vermindern, da man mit den Zersetzungsflüssigkeiten operiren konnte, ohne den Strom zu unterbrechen, und namentlich, da es nun möglich war, Gegenstände von beliebiger Größe darzustellen. Den Herren Jacobi in Petersburg und Mason in Birmingham gebührt das Verdienst, die Batterie zuerst eingeführt zu haben. Die ersten Apparate, deren sie sich bedienten, bestanden aber in einem einfachen Element, welches nur mit einer Zersetzungszelle versehen war. Dieses ist in Fig. 710 dargestellt. Der Appa-

Fig. 710.



rat besteht in einem Daniell'schen Elemente, welches durch das Glas A, die poröse Zelle P und den Zinkstab Z gebildet wird. Das zu copirende Medaillon N, welches mit dem Zinkstabe Z durch den Draht Y verbunden ist, ist indessen in dem zweiten Theil des Apparats der Zersetzungszelle B aufgehängt. Beide Gefäße enthalten eine Lösung von Kupfervitriol. In R ist außer dem Medaillon N noch ein Kupferblech C aufgehängt und dieses durch einen zweiten Draht R mit der Medaille M in dem Gefäße A verbunden. Auf diese Weise geht der elektrische Strom von dem Zink aus, durch die Schwefelsäure, die poröse Zelle, die Kupfervitriollösung auf die Medaille M, passirt von dieser durch den Draht R, die Kupferplatte C und die Vitriollösung auf das Medaillon N und kehrt durch den Draht Y zu der Zinkstange zurück. Die Medaille M bildet daher den Kupferpol der Daniell'schen Kette. Das metallische Kupfer wird aus der Lösung des Kupfervitriols auf die Medaille M niedergeschlagen; dasselbe würde geschehen, wenn das Gefäß A aus Kupfer bestände. Der Strom pflanzt sich aber von dem Kupfer durch den Draht R fort und geht durch die Lösung in B, zersetzt diese und schlägt das Kupfer metallisch auf das Medaillon N nieder. Die übrigen Bestandtheile des zersetzten schwefelsauren Kupfers, also der Sauerstoff und die Schwefelsäure oder das Radical der Säure vereinigen sich mit dem Kupfer der Platte C, lösen diese auf und erhalten so die Flüssigkeit stets auf demselben Concentrationsgrade.

In der einfachen Kette scheidet sich für jedes Aequi-

valent Zink ein gleiches Aequivalent Kupfer aus. Würde man die Zinkstange vor und nach dem Versuche wägen und das Gewicht des niedergeschlagenen Kupfers bestimmen, so würde man finden, daß für je 32,5 Th. Zink 31,7 Th. Kupfer auf die Matrize abgelagert werden. In unserem Apparat muß dasselbe geschehen, indessen da wir zwei Niederschläge zu gleicher Zeit darstellen, so muß das Gewicht der beiden Kupferplatten auch doppelt so groß wie bei der einfachen sein. Durch den Strom, welcher von einem Aequivalent Zink ausgeht, müssen zwei Aequivalente Kupfer abgeschieden werden. Der Widerstand, welchen die Elektricität auf ihrem Laufe antrifft, verzögert die Wirkung, so daß es nahezu die doppelte Zeit erfordert, das zweite Aequivalent Kupfer abzuscheiden. Die Quantität des gefällten Kupfers wurde durch einen Versuch von Napier bestimmt. Er fand, daß im einfachen Apparate, um 100 Th. Kupfer niederzuschlagen, 108 Th. Zink erforderlich seien, während in dem Apparate mit besonderer Zersetzungszelle für 60 Th. Kupfer nur 35 Th. Zink gelöst seien. Es stellt sich daher folgendes Verhältniß heraus:

$$60 : 35 = 100 : 58{,}3.$$

Bei dieser Einrichtung des Apparats wurden daher, um 100 Th. Kupfer zu fällen, 58,3 Th. Zink erfordert. Die kleinen Differenzen, welche wir hier beobachten, rühren daher, daß das Zink nicht vollkommen rein ist, daß es geringe Mengen von fremden Metallen enthält, wodurch locale Strömungen entstehen, die selbst durch die Amalgamation nicht ganz verhindert werden können.

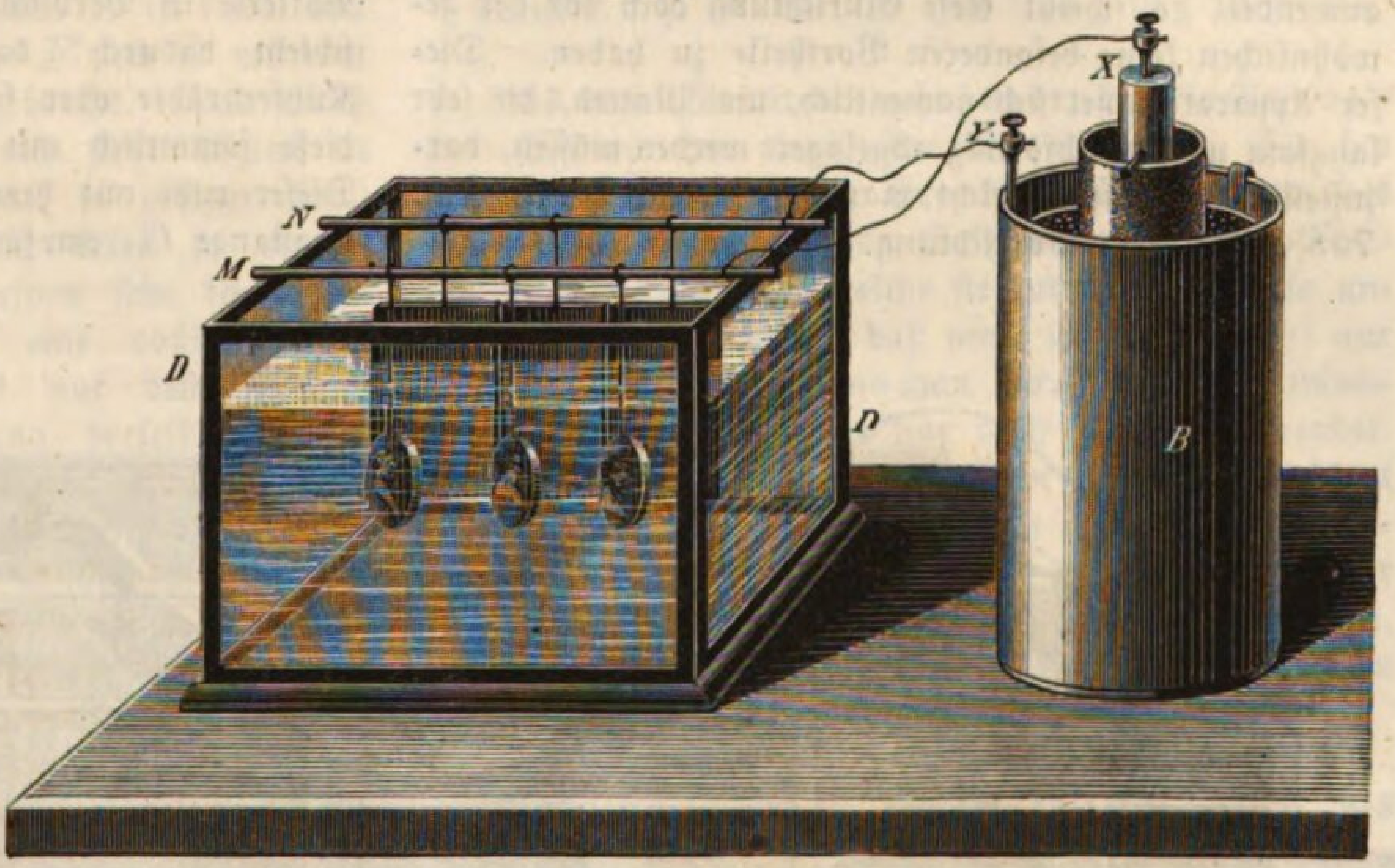
Nachdem Mason das einfache Element der Batterie mit einer besonderen Zersetzungszelle verbunden hatte, bedurfte es nur noch eines Schrittes, um die Apparate in den Stand zu bringen, wie man sie jetzt gewöhnlich anwendet.

Das Princip der Apparate ist ganz dasselbe, wie wir es schon S. 1146 Fig. 687 dargestellt haben, wobei der Draht, welcher die beiden Platten verbindet, durchbrochen ist und die beiden Enden in das Gefäß *B*, welches eine Flüssigkeit enthält, eingetaucht sind. In diesem Falle geht der Strom, welcher früher von dem Kupfer direct zu dem Zink zurückkehrte, nun durch die Flüssigkeit in dem Gefäße *B* und findet dort mehr oder weniger Widerstand. Der Grad des Widerstandes richtet sich je nach der Natur der Flüssigkeit und der Größe des Raumes, welcher zwischen den beiden Drahtenden liegt. Die beiden Enden der Drähte werden Elektroden genannt. Reines Wasser ist ein schlechter Leiter der Elektricität und bietet daher einen großen Widerstand; die Lösung des schwefelsauren Kupfers, wie überhaupt die meisten Salzlösungen, sind, namentlich wenn sie etwas angesäuert sind, gute Leiter der Elektricität.

Das Verfahren wird durch beistehenden Holzschnitt, Fig. 711, deutlicher werden. *B* ist ein Element der Daniell'schen Batterie und *D* die Zersetzungszelle aus Glas oder Steingut. Der Kupferpol des Elements besteht dann aber nicht in einem zu copirenden Gegenstande, sondern in einem kupfernen Cylinder, welcher die Vitriollösung, die Thonzelle und den Zinkblock enthält. *M* und *N* sind Messingstäbe, welche auf der Zersetzungszelle ruhen. An dem ersteren sind die Matrizen mittelst kupferner Drähte aufgehängt, an *N* hängt eine kupferne Platte, welche als Anode dient. Das Zink der Batterie ist durch den Draht *X* mit der Stange *M* und der kupferne Cylinder durch den Draht *Y* mit dem Stabe *N*, welcher die Anode trägt, verbunden.

Die Elektricität wird hier in einem Element der Daniell'schen Batterie erregt. Wir haben diese gewählt, weil wir durch die früheren Experimente mit derselben bekannt geworden waren. Derselbe Erfolg wäre aber auch mit einer Batterie, welche nach den Angaben von Wollaston, Grove, Bunsen oder Smee construirt ist, erreicht. Bei der praktischen Ausführung wendet man jetzt gewöhnlich die Batterie von Smee an und verbindet dann, je nach dem Effect, welchen man erlangen will, eins oder mehrere Elemente derselben, deren Größe von der Kraft des Stromes, welche erforderlich ist, abhängt. Der Daniell'sche Apparat giebt zwar gleichmäßige Strömungen; er hat indessen den Nachtheil, daß das Kupfer, welches in den Elementen abgeschieden wird, völlig verloren ist.

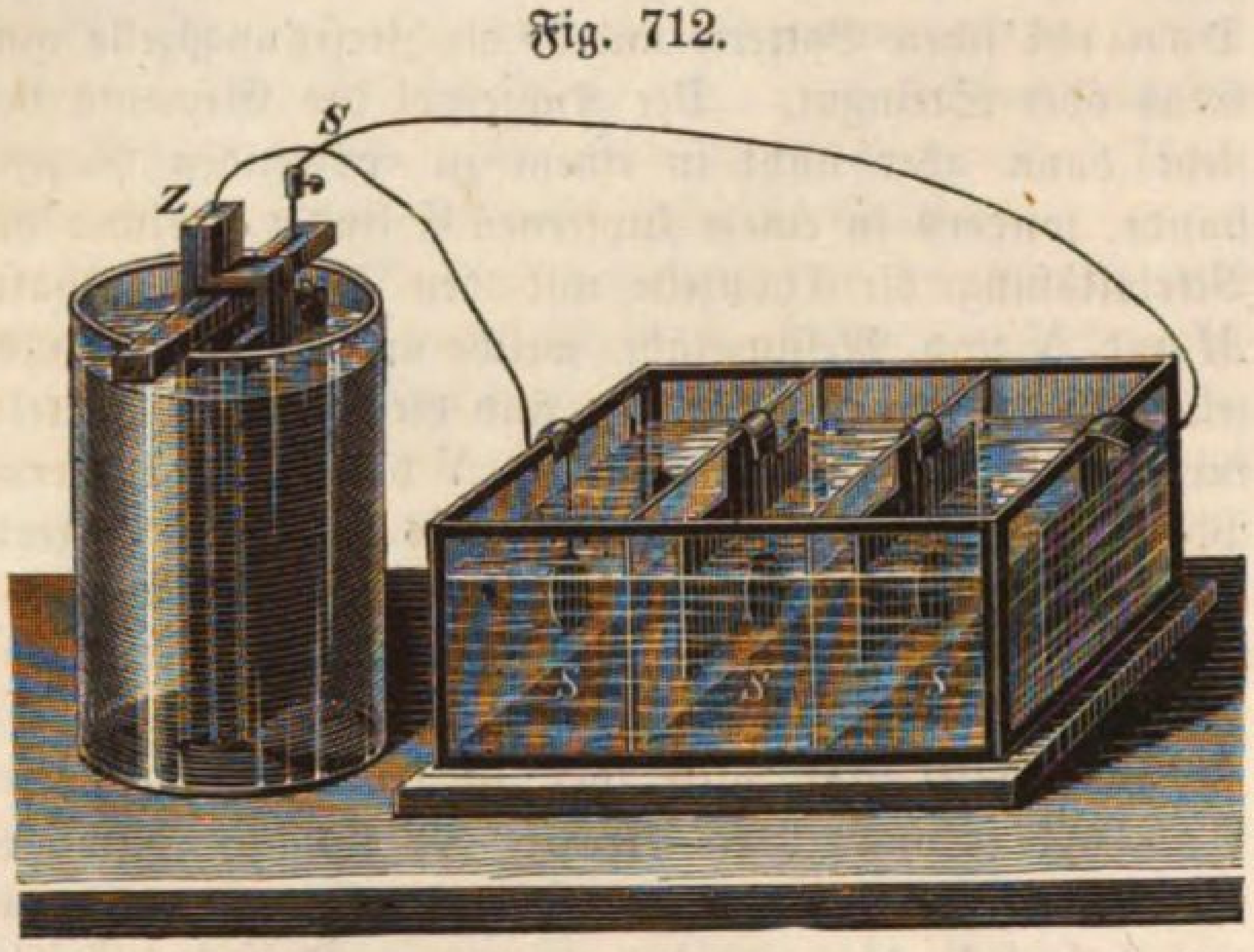
Fig. 711.



Die Zersetzungszelle kann ebenfalls in verschiedene Räume getheilt werden. In Fig. 712 ist ein Element der Smee'schen Batterie dargestellt, welches mit einer Zersetzungszelle verbunden ist, die durch zwei Scheidewände *SS* in drei gleich große Räume getheilt ist. In jedem derselben befindet sich eine Form, in welcher das Metall niedergeschlagen werden soll, und ein Blech, welches zur Sättigung der Lösung erforderlich ist. Die Matrize oder die Kathode in der ersten Abtheilung ist

mit der Zinkplatte verbunden; die Anode mit der Kathode der zweiten Abtheilung und endlich die letzte Anode mit der Silberplatte. Wenn man diese Form der Zer-

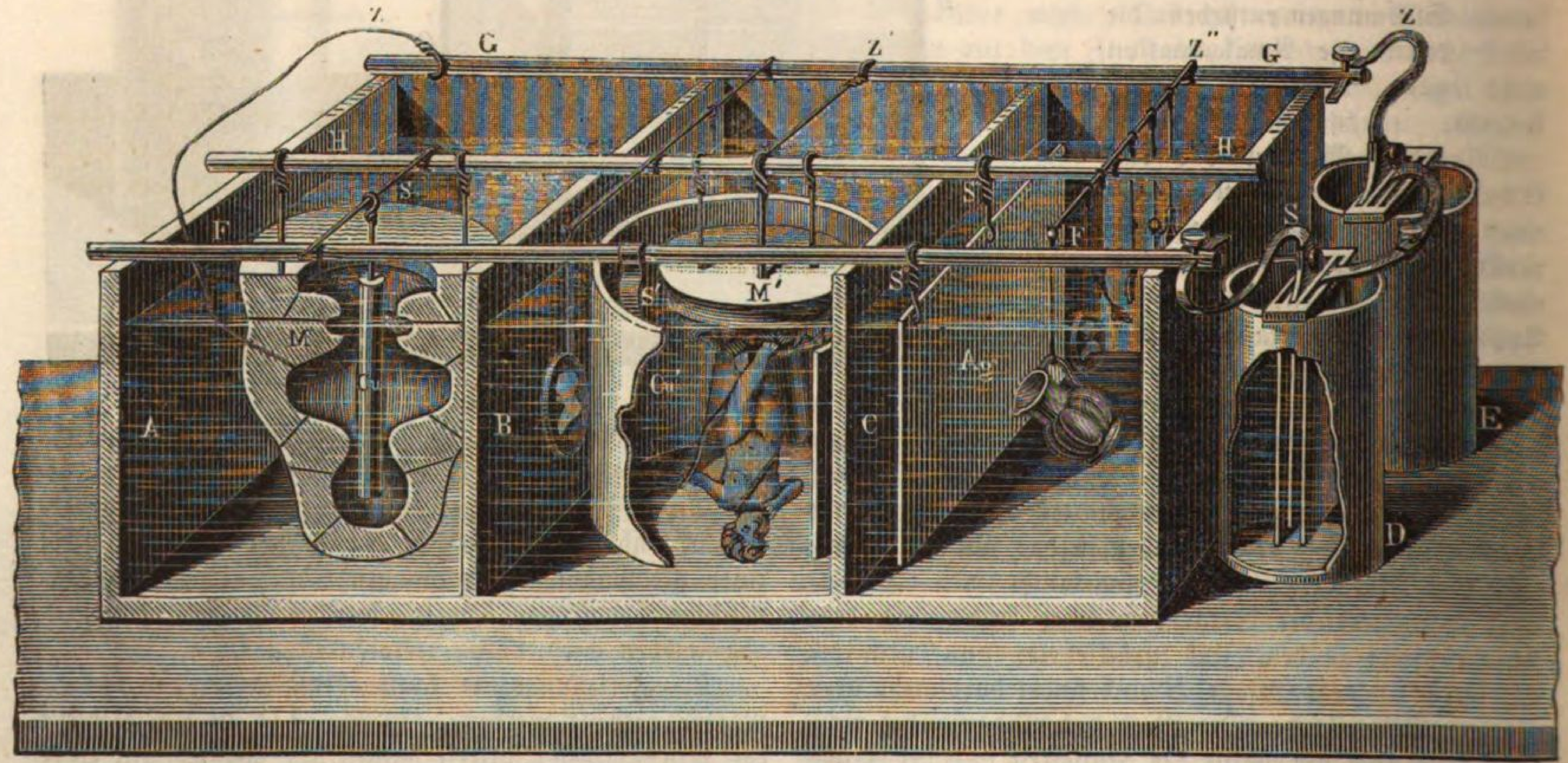
Fig. 712.



setzungszelle anwendet, so müssen die Anoden im Verhältniß zu den Kathoden groß sein; die Flüssigkeit muß so leitend wie möglich gemacht werden, um den Widerstand, welchen die Elektricität dort antrifft, zu verringern. Aber selbst, wenn man diese Vorsichtsmaßregeln anwendet, so scheint diese Einrichtung doch vor der gewöhnlichen keine besonderen Vortheile zu haben. Dieser Apparat eignet sich namentlich, um Platten, die sehr langsam und gleichförmig abgelagert werden müssen, darzustellen. Sonst erreicht man dasselbe mit der in Fig. 708 gezeichneten Vorrichtung.

Die bis jetzt beschriebenen Zersetzungszellen sind namentlich geeignet, flach gearbeitete Gegenstände zu copiren. Sobald man aber Statuen oder überhaupt solche Sachen darstellen will, welche nicht en relief, sondern in vollen Umrissen gearbeitet sind, so muß man zu anderen Hülfsmitteln seine Zuflucht nehmen. Die dazu dienenden Apparate sind in Fig. 713 gezeichnet. *ABC* sind die Räume eines großen gläsernen Troges, der durch Zusammenfügung von Spiegelscheiben gebildet wird und der 6 Fuß lang, 2 ½ Fuß breit und 2 ½ Fuß hoch ist. *DE* sind zwei Elemente der Smee'schen Batterie, deren Platten 2 Fuß lang und 9 bis 10 Zoll breit sind. In der Praxis wendet man aber statt zwei gewöhnlich achtzehn derartige Elemente, zu einer Batterie vereinigt, an. Die Zinkplatten in *D* sind mit der Silberplatte in *E* verbunden. Die Zinkplatte in *E* steht durch einen Streifen von Kupferblech, *Z*, mit der messingenen Stange *G* in Verbindung. Die Silberplatte *D* ist auf gleiche Weise mit der Messingstange *F* in leitende Berührung gebracht. Der Raum *A* in unserer Zeichnung ist zur Darstellung einer Büste mittelst einer Gipshohlform bestimmt. Die Form wird auf bekannte Weise dargestellt, die einzelnen Theile mit Wachs oder Lack getränkt und durch einen Ueberzug von Graphit leitend gemacht. Sie muß nun mit der Batterie in Verbindung gebracht werden. Dieses geschieht dadurch, daß man in die Nähte der Form Kupferdrähte oder feine Bleche von Kupfer einlegt und diese sämmtlich mit dem Kupferstreifen *Z* verbindet. Dieser ruht mit dem einen Ende auf der blanken Messingstange *G*, empfängt dort den vom Zink kommenden

Fig. 713.



elektrischen Strom und vertheilt diesen durch die Drähte gleichmäßig über die leitende Oberfläche der Kathode. Die Anode besteht in einem Barren Kupfer *Cu*, welcher an dem Stabe *S* hängt, der auf der Messingstange *F* und dem Glasstabe *H* ruht. Bei diesem Verfahren hat man den Nachtheil, daß die Theile, welche der Anode am nächsten liegen, am raschsten und stärksten mit Kupfer bedeckt werden, während der Niederschlag an den Stellen, welche entfernter liegen, nur ungleichmäßig und nie von derselben Dicke wird. Man hat diesem abzuhelfen gesucht, indem man die Anode aus Kupferblech verfertigte und ihr dann eine Form gab,

welche sich der Höhlung im Innern der Figur möglichst anschloß. Andere haben versucht, diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, daß sie statt einer Anode von Kupfer eine Platinplatte in die Form brachten und in den unteren Theil der Form ein kleines Loch bohrten. Die Lösung wird auf diese Weise zwar immer ärmer an Kupfer, dieses wird aber wieder ersetzt, indem man Kupferoxyd in den äußeren Raum der Zersetzungszelle bringt. An dem Platinblech entwickelt sich Wasserstoff und veranlaßt so eine aufwärts steigende Strömung der Flüssigkeit; diese sättigt sich dann wieder mit Kupfer und gelangt darauf durch die kleine Oeffnung im unteren Theile der Kathode wieder in den Raum zurück. Die ganze Masse der Kupferlösung ist daher in einem steten Kreislauf begriffen, der sich an den inneren Wänden der Kathode hinzieht und diese allmälig mit Kupfer bedeckt.

Die Abtheilung B dient dazu, um eine Wachsstatuette mit Kupfer zu überziehen. Sie ist auf die gewöhnliche Weise hergestellt, durch einen Ueberzug von Graphit leitend gemacht und hängt an dem Stabe Z', dessen Stützpunkte auf der Messingstange G und dem Glasstabe H ruhen. Der elektrische Strom, welcher von den Zinkplatten aus E kommt, gelangt daher durch die Stäbe G und Z' auf die Oberfläche des Modells M'. Die Silberplatte des Elements D ist durch den Kupferstreifen S, die Messingstange F und S' mit dem Kupferblech Cu' in Verbindung gebracht. Das Blech umhüllt das Modell vollständig und steht überall in möglichst gleichen Abständen, jedoch in einiger Entfernung von demselben. Nachdem Alles so vorgerichtet ist, giebt man anfangs einen sehr schwachen Strom. Es lagert sich dann eine völlig gleichmäßige, glänzende Kupferschicht auf dem Modell ab. Man überwacht die Bildung derselben höchst sorgfältig und unterbricht den Strom, sobald Unebenheiten auf der Kupferdecke sichtbar werden, nimmt das Modell heraus und entfernt die Ansätze mittelst der Feile. Der Ueberzug wird bis dahin so stark geworden sein, daß man ihn, ohne ihn zu verbiegen, berühren kann. Man legt die ganze Form dann in warmes Wasser, schmilzt die Fettmasse aus und reinigt das Innere sorgfältig, indem man es abwechselnd in der Wärme mit Aetzlauge und Alkohol wäscht. Man spült dann mit reinem Wasser und trocknet. Die so erhaltene Form ist aber noch nicht stark genug, sie würde durch den geringsten Stoß verdorben werden; man verstärkt sie daher, indem man jetzt die äußere Form mit Wachs überzieht und sie dann wie eine gewöhnliche Hohlform behandelt, bis sich auf der inneren Fläche so viel Kupfer abgeschieden hat, daß sie hinreichend stark geworden ist.

Nachdem wir angeführt haben, daß man jede beliebige Batterie anwenden könne, müssen wir jetzt noch einige nähere Angaben über die verschiedene Wirkung jeder einzelnen derselben machen. Napier stellte die verschiedenen Batterien auf und machte bei jeder die Elektroden doppelt so groß als die Zinkplatten. Die Entfernung der Elektroden betrug jedesmal einen Zoll. Jede Batterie bestand aus einem einzigen Element, die Zinkplatten waren alle gleich groß.

Die verschiedenen Batterien gaben in einer Stunde folgende Niederschläge:

Grove's Batterie	104	Th. Kupfer
Daniell's Kette	62	„ „
Daniell's Batterie	33	„ „
Smee's Batterie	22	„ „
Wollaston's Batterie	18	„ „

Die Wirkung der Batterie ist in der ersten Stunde weit kräftiger, als später. Da es in der Galvanoplastik darauf ankommt, möglichst gleichförmige und möglichst lange dauernde Strömungen zu haben, so ist nicht die Batterie die beste, welche in der ersten Stunde kräftig wirkt, sondern die, mit welcher man ohne Unterbrechung arbeiten kann. Napier dehnte seine Versuche auch in dieser Richtung aus und stellt die Resultate derselben in folgender Tabelle zusammen:

	1. St.	2. St.	3. St.	4. St.	5. St.	6. St.	7. St.	Summa
Grove's Batterie	104	86	66	60	54	49	45	464
Daniell's Kette	62	57	54	46	39	29	24	311
Daniell's Batterie	33	35	34	32	32	30	31	227
Smee's Batterie......	22	16	14	11	12	11	10	96
Wollaston's Batterie...	18	14	15	12	11	10	10	90

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Grove'sche Batterie den kräftigsten Strom liefert. Sie hat aber den Nachtheil, daß ihre Anwendung wegen des bedeutenden Gebrauchs an Salpetersäure sehr kostspielig ist. Die Dämpfe, welche sie entwickelt, sind so unangenehm und schädlich, daß man sich ihnen wohl nur dann aussetzen wird, wenn man durchaus dazu gezwungen ist. Sie wird daher nur noch selten angewendet. In den größten galvanoplastischen Instituten bedient man sich jetzt nur der Smee'schen und Wollaston'schen Apparate, da diese einen zwar langsamen aber doch gleichmäßigen Strom der Elektricität entwickeln, leicht herzustellen sind, und da ihr Gebrauch mit keinen Unannehmlichkeiten verknüpft ist.

Versilberung. Ehe man die Abscheidung des Silbers durch den galvanischen Strom kannte, hatte man zwei wesentlich verschiedene Methoden, um Gegenstände mit diesem edlen Metalle zu überziehen. Die älteste bestand darin, daß man Blattsilber auf die fertig gearbeiteten Artikel klebte und dieses dann mit dem Stahl oder dem Achat polirte. Sollte die Versilberung einigermaßen dauerhaft sein, so war es erforderlich, 40 bis 50 Blätter über einander zu legen. Diese mühsame Arbeit wurde dadurch verdrängt, daß man ziemlich starke Kupferbleche und verhältnißmäßig dünne Silberbleche zusammen erwärmte und dann zwischen schweren Stahlwalzen durchpassiren ließ. Das Silber vereinigte sich dabei mit dem Kupfer und konnte so weit ausgewalzt werden, als erforderlich war, um dem Ueberzuge die richtige Dicke zu geben. Die versilberten, plattirten Kupferbleche wurden dann verarbeitet, indem man sie mit schweren Stahlstempeln in eine entsprechende Form trieb. Der einfachste Gegenstand, wie z. B. ein Leuchter oder ein Thee-

topf mußte dann aus vielen einzelnen Stücken zusammengelöthet werden. Die Handgriffe, Verzierungen und anderen kleinen Theile wurden aus ähnlichem Silberblech getrieben und dann, nachdem sie mit einem anderen Metalle ausgefüllt waren, an die größeren Theile angelöthet. Die Stahlstempel, welche man zum Formen der Bleche bedurfte, waren außerordentlich kostspielig und erforderten zu ihrer Anschaffung ein großes Capital. Die Hauptschwierigkeit der alten Methode bestand aber darin, daß die Bleche erst dann ausgetrieben wurden, nachdem sie schon versilbert waren; ihr größter Nachtheil darin, daß die Gegenstände völlig werthlos waren, sobald die dünne Silberschicht durch den Gebrauch angegriffen war. Die alte Methode hat aber noch manches Andere gegen sich. Der wesentliche Vorzug der neuen besteht darin, daß die Kunst und der Geschmack nicht mehr beschränkt ist, sondern daß man das Silber auf jede beliebige Form und auf jedes Metall sich ablagern lassen kann.

In der ersten Zeit bildete man mit Hülfe der Galvanoplastik nur Artikel aus Kupfer. Der erste Versuch, diese Kunst auch auf Silber auszudehnen, wurde von Elkington gemacht und diesem patentirt, nachdem aber schon de la Rive auf galvanischem Wege vergoldet hatte. Die Lösung, aus welcher diese Metalle abgeschieden wurden, waren das Silbercyankalium und das Goldcyankalium, und diese haben sich auch bis heute als praktisch erwiesen.

Man stellt die Versilberungsflüssigkeit nach zwei verschiedenen Methoden dar. Die erste besteht darin, daß man das Cyansilber in Cyankalium löst, die andere wird mit Hülfe des galvanischen Stromes gewonnen.

Das Cyansilber erhält man, indem man granulirtes Silber in einer Porzellanschale mit heißem destillirtem Wasser übergießt und dann so viel Salpetersäure in kleinen Quantitäten hinzufügt, bis nur noch eine geringe Menge Silber ungelöst bleibt. Man läßt 24 Stunden an einem warmen Orte stehen und hat dann, wenn sich noch etwas metallisches Silber am Boden des Gefäßes vorfindet, eine völlig neutrale Lösung von salpetersaurem Silber. Man verdünnt diese mit 10 Th. Wasser und fügt so viel Cyankaliumlösung ganz allmälig hinzu, bis der weiße Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Man muß diesen Zeitpunkt genau beachten, da man, wenn nicht genug Cyankalium hinzugefügt sein sollte, von dem salpetersauren Silber verlieren würde; wendet man aber einen Ueberschuß von Cyankalium an, so hat man ebenfalls einen Verlust an Silber, indem das Cyankalium die Silberverbindung löst. Man überzeugt sich davon, daß man die richtige Quantität getroffen hat, dadurch, daß ein Theil der klaren Flüssigkeit durch einen Zusatz von Salzsäure nicht getrübt wird. Der weiße Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, bis dieses geschmacklos abläuft, und dann in Cyankalium gelöst und die Flüssigkeit mit so viel destillirtem Wasser vermischt, daß auf 10 Pfd. derselben eine Unze Silber kommt.

Statt des Cyansilbers kann man ebenso gut Chlorsilber anwenden, welches man erhält, indem man Lösungen von salpetersaurem Silber mit Kochsalz zersetzt und den weißen Niederschlag gut auswäscht. Von dem noch feuchten Niederschlage trägt man kleine Quantitäten nach und nach in eine Lösung von 1 Th. Cyankalium in 10 Th. Wasser, so lange von dem Niederschlage noch etwas gelöst wird.

Im fabrikmäßigen Betriebe stellt man sich gewöhnlich die Silberlösung mit Hülfe der Batterie dar. Um eine Flüssigkeit zu erhalten, welche in 10 Pfd. eine Unze Silber enthält, löst man in 10 Pfd. Wasser $1\frac{1}{4}$ Unze Cyankalium, bringt eine poröse Thonzelle in die Lösung und füllt sie ebenfalls mit der Flüssigkeit an. In die Zelle setzt man einen kupfernen oder eisernen Cylinder, verbindet diesen mit dem Zinkpole einer Batterie und bringt in den übrigen Theil der Flüssigkeit eine Silberplatte, welche mit dem Kupferpole der Batterie in Verbindung steht. Mit Hülfe einer Wollaston'schen Batterie, welche aus vier Plattenpaaren besteht, deren Zinkplatten 6 Zoll breit sind, erhält man in einigen Stunden eine Silberlösung von hinreichender Stärke. Indem man die Silberplatte vor und nach der Operation wägt, erfährt man den Gehalt der Flüssigkeit.

Aus der Lösung, welche nach einem dieser Verfahren hergestellt ist, kann man das Silber auf jedes beliebige Metall ablagern lassen, Kupfer, Messing und Neusilber eignen sich indeß am besten dazu. Blei ist nicht schwer zu versilbern, aber die beiden Metalle haben keine große Verwandtschaft zu einander und haften nicht fest auf einander. Das Blei wird indessen auch selten angewendet werden, weil es zu weich ist, um dauerhaft sein zu können. Zinn, Zink, Eisen und Britanniametall werden nicht so leicht mit Silber überzogen, wie das Blei. Am häufigsten versilbert man jetzt das Neusilber, da dieses dem Silberüberzuge eine sehr gute Farbe giebt. Ein Hauptbedingniß zur Darstellung einer schönen Versilberung besteht darin, daß die Gegenstände, ehe sie in die Silberlösung kommen, auf das Sorgfältigste vorbereitet seien. Bei dem Versilbern und Vergolden kommt es namentlich darauf an, daß der Ueberzug der edlen Metalle fest an der Unterlage hafte; dieses ist aber nur zu erreichen, wenn dieselbe völlig rein und frei von Fett und von Oxyden ist, sonst wird sich das Silber in lose haftenden Massen anlegen und durch den Polirstahl abgerieben werden. Die Vorbereitung der Gegenstände ist daher von großer Wichtigkeit.

Man kann die Gegenstände auf nassem und auf trocknem Wege reinigen. Manche ziehen den letzteren vor; er kann aber nur angewendet werden, wenn man mit Gegenständen arbeitet, deren Oberfläche möglichst gleichförmig ist, wie z. B. bei einfach gearbeiteten Leuchtern. Dieses Verfahren besteht in einem einfachen Abreiben mit feinem Sand- oder Glaspapier und einer Polirung mit Bimsteinpulver, welches man mit Drahtbürsten aufträgt. Die polirten Stellen dürfen nicht mit der Hand berührt werden, da sie dadurch sowohl fettig gemacht, als auch durch die Feuchtigkeit oxydirt würden. Der Vortheil dieses Verfahrens vor der Behandlung auf nassem Wege soll darin beruhen, daß die Metalle selbst in der kurzen Zeit, welche zwischen dem Reinigungsbade und dem Eintauchen in die Zersetzungszelle liegt, mit einer dünnen Schicht von Oxyd überzogen werden.

Man kann diese Reinigung auf trocknem Wege aber

verhältnißmäßig nur selten anwenden, da viele Formen eine solche Verarbeitung nicht vertragen können, ohne zerstört zu werden. In den meisten Anstalten bedient man sich daher des anderen Verfahrens und erhält, wenn mit Sorgfalt gearbeitet wird, damit sehr gute Resultate. Es besteht darin, daß man die Gegenstände abwechselnd mit alkalischen Laugen und Säuren behandelt, um sie von Fetten und von Oxyden zu befreien. Man reibt sie außerdem mit sehr feinem Sande und spült sie in Wasser. Man kocht zuerst in einer Lauge, welche auf 10 Pfd. Wasser $^{1}/_{2}$ Pfd. Aetzkali oder Aetznatron enthält; nachdem man einen Strom von Wasser über den Gegenstand hat hinfließen lassen, taucht man dann rasch in Salpetersäure, welche so weit verdünnt ist, daß sie das Metall nur schwach angreift. Es wird darauf mit dem feinsten Sande und einer Bürste gescheuert, gut mit Wasser gewaschen und gewogen. Man hat namentlich darauf zu achten, daß der Sand außerordentlich fein sei; man wählt dazu den am besten, welcher sich an der Seeküste als Flugstaub auf den Dünen befindet. Man befestigt dann einen Kupferdraht an dem Gegenstande und taucht ihn in Salpetersäure, welche ungefähr 10 Proc. Schwefelsäure enthält, oder in eine Mischung von folgender Zusammensetzung:

Schwefelsäure	64	Th.
Wasser	64	„
Salpetersäure	32	„
Salzsäure	1	„

Man entfernt die Gegenstände sehr rasch aus dieser Beize, spült sie mit destillirtem Wasser ab und bringt sie, ohne einen Augenblick zu verlieren, in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilber und läßt sie so lange darin, bis die Oberfläche völlig weiß erscheint; man nimmt sie dann heraus, taucht sie in ein Silberbad und verbindet sie mit dem Zinkpole einer sehr kräftigen Batterie, wodurch sogleich eine dünne Schicht von Silber auf dem Metall abgelagert wird. Nach einigen Secunden nimmt man sie wieder aus dem Silberbade und reibt sie nochmals sorgfältig mit der Metallbürste ab, spült mit Wasser und bringt sie darauf in die gewöhnliche Versilberungsflüssigkeit. Man läßt sie darin so lange, bis der Ueberzug die gewünschte Stärke erlangt hat. Nach Verlauf von einigen Stunden wird das Silber die Dicke des Seidenpapiers erlangt haben.

Wenn es darauf ankommt, eine schwache und matte Versilberung zu erhalten, so nimmt man den Gegenstand dann aus dem Bade und taucht ihn einige Minuten lang in kochendes destillirtes Wasser. Er wird dadurch so erwärmt, daß er, sobald er aus dem Wasser kommt, von selbst trocknet. Man bedeckt ihn dann mit einer Glasglocke oder schützt ihn durch einen farblosen Firniß vor der Einwirkung der Luft, weil er sonst sehr rasch anlaufen würde.

Wenn man einen blanken Ueberzug zu erlangen wünscht, so läßt man die Silberschicht stärker werden und polirt sie dann mit dem Stahl, oder man wendet eine sehr schwache Versilberungsflüssigkeit an und zersetzt sie durch einen sehr schwachen Strom. Auch durch Zusatz von manchen Substanzen läßt sich dasselbe erreichen, namentlich der Schwefelkohlenstoff hat die Eigenschaft, wenn er in geringer Menge zu der Lösung gefügt wird, den Ueberzug des Silbers glänzend zu machen. Dieses wurde auf folgende Weise entdeckt: In der Fabrik von Elkington und Mason waren einige Arbeiter mit der Darstellung elastischer Formen beschäftigt. Nachdem dieselben in das Bad gekommen waren, bemerkte man, daß manche der Gegenstände ein ungewöhnliches Ansehen erhielten, indem die Oberfläche derselben schön glänzend erschien. Dieses war früher nie beobachtet worden und mußte daher durch die neuen Formen bewirkt sein. Dieselben waren nach dem Parkes'schen Patentverfahren leitend gemacht; es war daher zu vermuthen, daß der Schwefelkohlenstoff den eigenthümlichen Einfluß auf die Bäder habe. Es wurden Versuche damit angestellt, welche die Richtigkeit der Vermuthung herausstellten. Man wendet den Schwefelkohlenstoff am besten auf die Weise an, daß man eine oder zwei Unzen davon in eine große Flasche gießt, diese mit Silberlösung füllt, dann während zwei oder drei Tage häufig umschüttelt und eine geringe Menge dieser Flüssigkeit dem Bade hinzufügt.

Später wurden noch andere Substanzen gefunden, welche dieselbe Eigenschaft wie der Schwefelkohlenstoff haben. So namentlich eine Mischung von Collodium und Schwefel, der Chlorschwefel, das unterschwefligsaure Natron; aber alle diese sind nicht so wirksam. Eine Lösung von Jod und Gutta-Percha in Chloroform soll den Schwefelkohlenstoff noch übertreffen. Wodurch die Eigenschaften dieses Körpers bedingt seien, ist auf keine Weise zu erklären.

Eine Lösung, welche glänzende Silberniederschläge bilden soll, ist weit schwieriger zu behandeln, als eine andere. Man muß dabei Batterien, welche aus wenigen, aber sehr großen Elementen bestehen, anwenden; die Anoden müssen sehr groß sein und die Flüssigkeit muß sich in vollkommenster Ruhe befinden. Nimmt man einen der Gegenstände aus dem Bade, so wird die Bewegung der Flüssigkeit, welche dadurch entsteht, hinreichend sein, um allen übrigen eine matte Farbe zu geben. Hat man zu viel Schwefelkohlenstoff hinzufügt, so kann man die Flüssigkeit vollständig verderben; man muß daher sehr vorsichtig damit sein.

Gewöhnlich wird das Silber mit matter Oberfläche niedergeschlagen, da man es dann in seiner Gewalt hat, es ganz oder theilweise zu poliren, und da man dann rascher und leichter arbeiten kann. Man bürstet den Gegenstand, nachdem er mit Wasser abgespült ist, zuerst mit einer Drahtbürste und saurem Bier und polirt ihn dann auf gewöhnliche Weise mit dem Stahl und Tripel.

Kleinere Gegenstände, wie Löffel, Lichtscheeren u. s. w. werden mit Kupferdrähten umwunden an der Stange Z'', Fig. 713, aufgehängt, größere Gegenstände werden an eisernen Haken in das Bad gebracht. Man muß aber darauf achten, daß alle Verbindungsstellen, sowohl die Stangen, wie die Drähte vollkommen blank seien, da nur dann eine vollkommene Leitung der Elektricität stattfinden kann.

Die Abtheilung C in Fig. 713 ist zum Niederschlagen des Silbers bestimmt. Die Anode Ag besteht aus einer Silberplatte, welche an eisernen Haken S' an der Messingstange F und dem Glasstabe H hängt.

Sie steht dadurch mit der Silberplatte in *D* in Verbindung. Das Silber, welches auf den Kathoden abgelagert wird, wird von der Anode wieder aufgenommen, so daß das Bad lange Zeit unverändert bleibt.

Die Stärke des galvanischen Stromes ist nicht genau anzugeben, sie richtet sich je nach der Zahl der zu versilbernden Gegenstände, nach ihrer Größe, nach der Concentration der Flüssigkeit und nach der Temperatur des Bades. Man kann indessen im Allgemeinen sagen, daß man bei einer concentrirten warmen Lösung und kleinen Gegenständen nur einen schwachen Strom anwenden darf; ist die Lösung aber verdünnt, die Temperatur derselben niedrig, die Oberfläche der Gegenstände groß, so muß man die Intensität des Stromes vermehren.

Auf galvanischem Wege dargestellte Kupfergegenstände erfordern, wenn sie versilbert werden sollen, die Vorbereitungen nicht. Man bringt sie, nachdem sie aus der Kupferlösung kommen und rasch mit Wasser abgespült sind, sofort in das Silberbad; sie erhalten dann, da sie eine vollkommen reine Oberfläche haben, einen schönen Ueberzug von Silber. Dieses kann aber natürlich nur dann geschehen, wenn die Oberfläche derselben nicht mit Wachs oder einem anderen Firniß bedeckt war, also nur, wenn sie auf die Weise dargestellt waren, wie es in der Abtheilung *B* des Apparats geschieht. Man bringt sie dann, sobald sich die dünne Kupferschicht gebildet, in das Silberbad, versilbert sie und verstärkt erst dann die Kupferschicht, indem man das Wachs ausschmilzt, die äußere Oberfläche mit Wachs überzieht und sie darauf wieder in das Kupferbad bringt.

Solche Artikel, welche schon einmal versilbert waren, deren Ueberzug aber durch den Gebrauch abgenutzt ist, müssen, ehe sie zum zweiten Male versilbert werden, vollkommen von der ersten Silberschicht, welche noch theilweis darauf haftet, befreit werden. Dieses geschieht entweder auf mechanischem Wege, indem man sie abschabt, oder besser mit Hülfe der Batterie. Sie werden vorher gereinigt und dann als Anoden in das Bad gebracht, während man eine Kathode von Silber darin aufhängt. Das Silber der Anode wird dadurch bis auf die letzten Spuren gelöst und schlägt sich auf der Kathode nieder. Um sie dann wieder zu versilbern, wechselt man einfach die Plätze, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszunehmen, und macht die zu versilbernden Gegenstände zur Kathode und die Silberplatte zur Anode. Wenn man in der Zersetzungszelle nur diese Artikel hat, so braucht man nur die Pole zu wechseln, ohne die Gegenstände zu berühren. Man verbindet dann die Stange, welche während des Entsilberns mit dem Silber der Batterie in Berührung war, mit dem Zinkpole und die, welche mit dem Zinkpole vereinigt war, mit dem Silberpole.

Handelt es sich darum, das Silber von Abfällen mancherlei Art, als Schnitzeln von plattirten Kupferblechen, versilberten Kupferdrähten ꝛc. wiederzugewinnen und dabei zugleich das Kupfer in metallischer Form zu lassen, so kann man sich eines von Stölzel entdeckten Verfahrens bedienen, welches darauf beruht, daß metallisches Kupfer in sehr concentrirter Salpetersäure, ähnlich wie Eisen in den passiven Zustand übergeht und sich nicht löst, während das Silber von der Säure aufgenommen wird. Eine Salpetersäure von 1,47 spec. Gew. löst noch Silber und Kupfer gemeinschaftlich, während Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. nur Silber löst. Dasselbe wie mit dieser concentrirten Salpetersäure erreicht man mit verdünnterer Säure, wenn man ihr eine entsprechende Menge concentrirter Schwefelsäure zusetzt, die dann wasserentziehend auf die Salpetersäure wirkt, oder auch indem man concentrirter Schwefelsäure eine verhältnißmäßig geringe Menge Natronsalpeter zufügt. In einen Kessel von Gußeisen, oder am besten von Steinzeug bringt man concentrirte Schwefelsäure mit einem Zusatz von 5 Proc. Natronsalpeter und erwärmt bis auf 100° C. Die zu entsilbernden Abfälle werden in ein eimerartiges Gefäß von Eisenblech gelegt, dessen Boden und Seitenwände siebförmig durchlöchert sind, und in diesem Eimer in der Säure auf und ab bewegt. Ist die Entsilberung vollendet, so nimmt man das Gefäß heraus, spült in Wasser, entleert den Eimer und füllt ihn sofort mit frischen Abfällen. Die Entsilberung erfolgt anfangs sehr rasch, auch bei stark plattirten Blechen ist sie in wenigen Minuten beendet; in dem Maße, wie die Säure sich mit Silber mehr und mehr sättigt, schreitet sie langsamer vor und schließlich muß das Bad durch ein neues ersetzt werden. Man erkennt diese Sättigung daran, daß ein Tropfen der Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Beim Herausnehmen der Abfälle bleibt stets ein Theil der silberhaltigen Säure an ihrer Oberfläche haften; um dieses Silber zu gewinnen, taucht man sie zuerst in kalte Schwefelsäure, spült sie darin ab und wäscht erst dann in Wasser. Diese Säure wird dann später zum Entsilbern benutzt. —

Zur Gewinnung des Silbers aus der Säurelösung giebt man festes Kochsalz in kleinen Portionen so lange zum heißen Silberbade, bis alles Silber als Chlorsilber abgeschieden ist, wirft dann die ganze Masse in ein großes Gefäß mit Wasser und entfernt die Schwefelsäure durch Auswaschen mit Wasser. Das Chlorsilber kann entweder zum Anstellen frischer Silberbäder in Cyankalium gelöst oder auf irgend eine Weise zu metallischem Silber reducirt werden. (Polyt. Journ. 154, 53.)

Es ereignet sich häufig, daß die Oberfläche des Silbers nicht ganz gleichmäßig ausfällt, indem sich an manchen Stellen streifenartige Ablagerungen bilden. Dieses rührt daher, daß die Lösung, welche nach der Abscheidung ihres Silbergehalts leichter geworden ist, in die Höhe steigt und so Strömungen veranlaßt. Man vermeidet dieses am besten dadurch, daß man dem Rahmenwerk, an dem die Anoden und Kathoden hängen, eine gelinde Bewegung giebt. Wenn man eine Dampfmaschine hat, so ist dieses leicht einzurichten, sonst bewirkt man es durch ein Uhrwerk oder auf andere Weise. In einer Anstalt in Glasgow hat man hierzu eine sehr hübsche und einfache Vorrichtung. Der Rahmen ist durch Räder auf Schienen beweglich und an dem einen Ende durch eine elastische Feder an dem Troge befestigt. Am anderen Ende ist ein Hebel angebracht, dessen einer Arm an einer Schnur eine kleine Pfanne trägt, in welche fortwährend Wasser tropft. Sobald eine gewisse Menge Wasser sich darin angesammelt hat, wird der Widerstand der Feder überwun-

den und der Rahmen vorwärts bewegt. Die Pfanne kippt dann um, wird entleert und der Rahmen durch die Kraft der Feder wieder zurückgezogen. Die Pfanne befindet sich dann wieder in ihrer ursprünglichen Lage und wird wieder mit Wasser gefüllt, so daß eine ununterbrochene Bewegung stattfindet.

Ist eine Silberlösung so lange gebraucht, daß man keine guten Niederschläge mehr erhält, so ersetzt man sie durch eine neue. Das Silber, welches sie noch enthält, kann auf verschiedene Weise wieder gewonnen werden. Man fügt entweder so viel Salzsäure hinzu, daß die Cyanverbindungen vollkommen zersetzt werden, und filtrirt das abgeschiedene Chlorsilber. Diese Zersetzung ist aber eine sehr gefährliche Operation, da dabei der ganze Cyangehalt in Form von Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure abgeschieden wird. Die Giftigkeit der Blausäure ist hinreichend bekannt; man muß sich auf das Sorgfältigste vor dem Einathmen der Dämpfe schützen und kann dieses nur, indem man die Operation bei starkem Winde im Freien vornimmt. Selbst dann läuft man noch häufig Gefahr, dieses tödtliche Gas einzuathmen. Glücklicherweise haben wir durch die Elektricität selbst das Mittel, um dieses zu vermeiden. Man braucht nur die Anode durch eine Kupfer- oder Platinplatte zu ersetzen und die Silberplatte als Kathode zu gebrauchen. Alles Silber wird sich dann auf der Kathode abscheiden und wird so wieder gewonnen werden. Man wird daher wohl stets dieses Verfahren zum Entsilbern der Bäder anwenden.

In neuerer Zeit sind noch manche andere Flüssigkeiten zum Versilbern vorgeschlagen worden, so z. B. eine Lösung von schwefligsaurem Silber in schwefligsaurem Kali, oder eine Lösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron. Diese werden aber schwerlich die Cyanlösung verdrängen, da man bei gehöriger Aufmerksamkeit stets gute Niederschläge erhält und das Cyankalium jetzt in hinreichender Reinheit und billigem Preise in jeder Quantität im Handel zu beziehen ist.

Die Vergoldung war früher eben so schwierig und so unvollkommen, wie die Versilberung. Man klebte entweder Goldblättchen auf oder vergoldete im Feuer, indem man eine Lösung von Gold in Quecksilber — Quecksilber-Amalgam — auf die Oberfläche der Gegenstände rieb und diese dann bis zum schwachen Glühen erhitzte. Das Quecksilber verflüchtigte sich dabei und das Gold blieb schön metallisch glänzend auf der Oberfläche zurück und brauchte nur noch auf mechanische Weise polirt zu werden. Das Einathmen der Quecksilberdämpfe war für den Arbeiter außerordentlich schädlich und verursachte bösartige Krankheiten und häufig frühen Tod. Das Verfahren ist daher jetzt fast gänzlich verlassen und wird immer mehr abkommen, da man mit Hülfe der Elektricität eine schöne, völlig gleichmäßige und dauerhafte Vergoldung erreichen kann. Das Verfahren der Vergoldung ist fast dasselbe, wie wir es beim Versilbern beschrieben haben, und kann bei fast sämmtlichen Metallen, namentlich beim Silber, Platin, Palladium, Kupfer oder Zinn angewendet werden.

Man bedient sich gewöhnlich des Kaliumgoldcyanürs, um das Metall daraus abzuscheiden. Dieses Salz wird dargestellt, indem man Gold in Königswasser löst, die Lösung verdampft, um den Ueberschuß an Säure zu verjagen, und dann gebrannte Magnesia hinzufügt. Das Goldchlorid wird dadurch zersetzt, indem sich Goldoxyd bildet, welches man auswäscht, dann eine geringe Menge Salzsäure hinzufügt, um den Ueberschuß an Magnesia zu lösen. Das Goldoxyd wird darauf in Cyankalium gelöst. Man erreicht aber dasselbe einfacher dadurch, daß man das zur Trockne verdampfte Goldchlorid in Wasser löst und es dann mit einer klaren Lösung von Cyankalium vermischt.

In den galvanoplastischen Anstalten gewinnt man die Lösung aber gewöhnlich mit Hülfe des galvanischen Stromes. Man bringt zu dem Zwecke eine Anode von Goldblech in die Lösung des Cyankaliums und taucht eine Kathode von Eisen- oder Kupferblech, die sich in einer porösen Thonzelle befindet, in dieselbe, verbindet die beiden Metalle mit der Batterie und erwärmt das Bad auf 55°. Man läßt den Strom dann so lange einwirken, bis eine hinreichende Menge Gold gelöst ist, und überzeugt sich davon durch häufiges Wägen der Anode. Die Flüssigkeit ist hinreichend concentrirt, sobald sie auf 10 Pfund Wasser $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze Gold enthält. Um kleinere Gegenstände zu vergolden, kann man mit schwächerer Flüssigkeit arbeiten.

Die zu vergoldenden Gegenstände müssen auf dieselbe Weise, wie wir es beim Versilbern beschrieben haben, gereinigt werden. Da man aber gewöhnlich das Gold auf Silber niederschlägt, so kann man das letzte Eintauchen in Salpetersäure unterlassen. Sie werden darauf gewogen, eine kurze Zeit in das Bad getaucht, nochmals abgebürstet und wieder in das Bad gebracht. Mit einer guten Batterie und einer richtig beschaffenen Goldlösung ist jeder kleine Gegenstand in drei bis vier Minuten hinreichend stark vergoldet. Das Goldbad muß stets erwärmt werden, je heißer es ist, desto rascher geht die Vergoldung und desto geringer braucht die Kraft des Stromes zu sein. Wenn das Goldbad eine Temperatur von 50 bis 65° hat, so sind drei bis vier Plattenpaare erforderlich, erhitzt man aber bis auf 90°, so reicht man mit einem Plattenpaare aus. Die Erwärmung geschieht gewöhnlich, indem man das Gefäß, welches die Goldlösung enthält, in ein Wasserbad setzt, welches bis zu der erforderlichen Temperatur erhitzt wird. Die Flüssigkeit verliert durch Verdampfung stets mehr oder weniger an Wasser, man ersetzt dieses, wenn man fortwährend arbeitet, jeden Abend und läßt das Goldbad dann während der Nacht ruhig stehen. Das Goldbad befindet sich in einem Gefäße von gut glasirtem Steingut, Porzellan oder einem emaillirten eisernen Kessel. Die Anode besteht aus einem Goldblech, welches mit dem Silber- oder Kupferpol der Batterie in Verbindung steht. Nach dem Vergolden wägt man die Gegenstände wieder und bestimmt die Menge des Goldes, welche darauf niedergeschlagen ist, nach dem Gewicht.

Artikel aus Eisen, Zinn oder Blei werden gewöhnlich mit einer dünnen Schicht von Kupfer überzogen, ehe man sie vergoldet. Das Silber braucht vor dem Vergolden bloß gut gereinigt zu werden und wird dann unmittelbar in das Bad gebracht.

Häufig soll nur ein Theil der Oberfläche oder bloß das Innere, wie z. B. bei Kelchen, vergoldet werden. Man erreicht dieses dadurch, daß man den silbernen oder versilberten Kelch mit der erwärmten Goldlösung füllt, diesen dann mit einem Draht umwickelt und ihn so mit dem Zinkpol der Batterie in Verbindung bringt; die Anode wird in die Flüssigkeit gestellt und ebenfalls mit der Batterie verbunden. Der Goldniederschlag geschieht dann auf dieselbe Weise, wie im gewöhnlichen Bade.

Um einzelne Theile des Gegenstandes vor Ablagerung des Goldes zu schützen, überzieht man sie mit einem Deckgrund. Derselbe wird nach Elsner auf folgende Weise dargestellt. Zwei Theile guter Asphalt werden mit einem Theile gepulvertem Mastix unter Umrühren geschmolzen. Die erkaltete schwarze Masse ist spröde und wird zum Gebrauch mit so viel Terpentinöl erwärmt, daß sich eine dünnflüssige Masse bildet, welche auf die zu deckenden Stellen mittelst eines Pinsels aufgetragen wird. Nach der Vergoldung der Stellen, welche nicht überzogen waren, wird der Deckgrund mit einer Bürste entfernt. Sollte er dadurch nicht vollkommen verschwinden, so wäscht man ihn mit Terpentinöl und Spiritus ab.

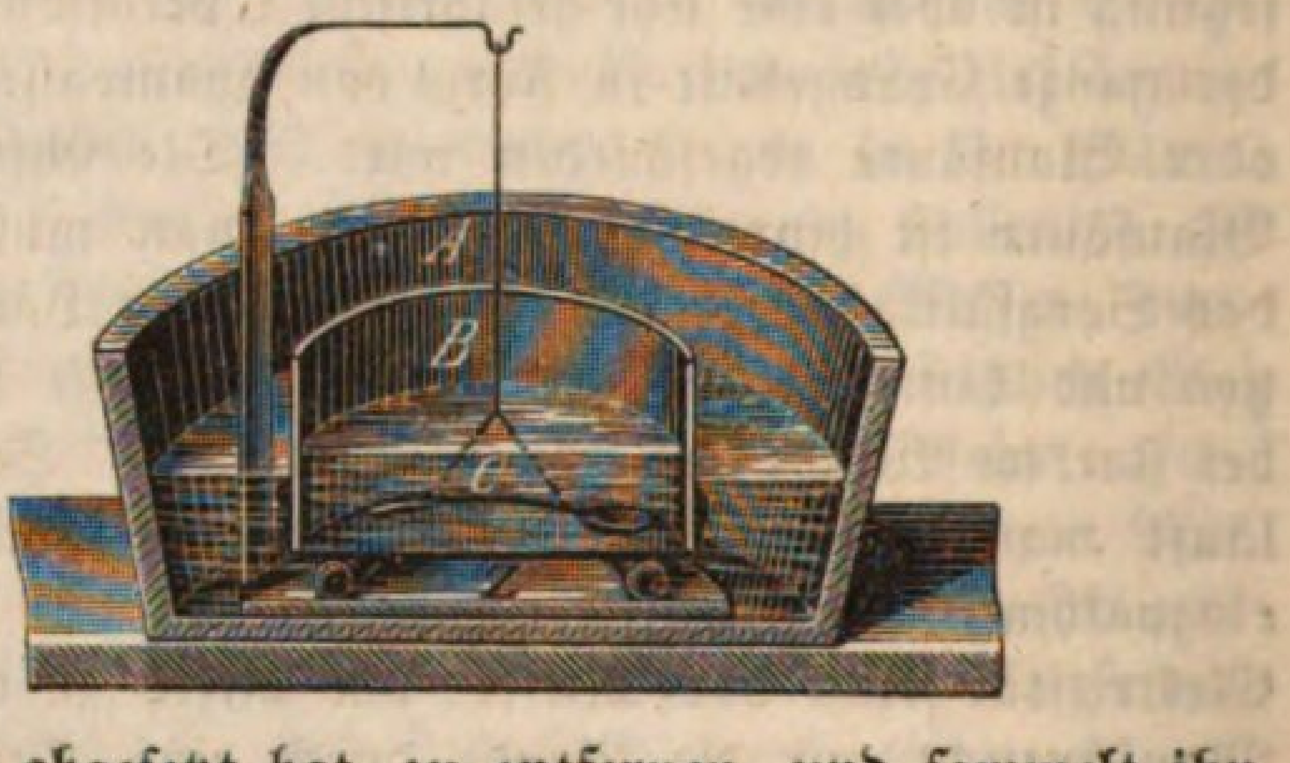
Die Farbe des abgeschiedenen Goldes hängt von der Stärke der Batterie und der Temperatur des Bades ab. Wenn man diese beiden Punkte richtig regulirt, so kann man jede beliebige Nüance erhalten. Bei einem zu starken Strome scheidet sich das Gold in Form eines schwarzen Pulvers ab, ohne an der Kathode zu haften. Es entwickelt sich dann auch stets eine bedeutende Menge Wasserstoff an dem Pole. Hieran hat man einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt, denn wenn nur wenig Wasserstoff entwickelt wird, so erscheint die Vergoldung mit schönem Glanze und dunkler Farbe; geht die Abscheidung aber ohne alle Gasentwicklung vor sich, so erhält man ein helleres Gold. Bei einem richtig geleiteten Strome erscheinen die Gegenstände, wenn sie aus dem Bade kommen, braun und nehmen dann beim Poliren oder Reiben den Schein des Goldes an.

Um das Gold von solchen Gegenständen, welche schon vergoldet sind, wieder zu entfernen, hängt man sie als Anode in das Bad und gebraucht als Kathode ein Goldblech, wie wir es beim Entsilbern beschrieben haben.

Um das Gold aus gebrauchten Bädern wiederzugewinnen, entfernt man das Goldblech, welches als Anode dient, und ersetzt es durch ein Platinblech. Das Gold wird sich dann auf der Kathode niederschlagen, ohne daß das Platin angegriffen wird.

Zum Vergolden kleiner Gegenstände eignet sich der in Fig. 714 gezeichnete Apparat sehr gut. Er besteht aus einem hölzernen Kübel *A*, in dem die amalgamirte Zinkplatte *Z* ruht. An dieser ist der kupferne Bügel *B*, der in einem kleinen Haken endigt, angelöthet. Der Kübel ist zur Hälfte mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, auf dieser schwimmt ein Cylinder *C*, dessen Boden durch eine Thierblase gebildet wird. Die Goldlösung wird in den Cylinder gebracht und dieser so weit damit angefüllt, daß das Niveau der beiden Flüssigkeiten möglichst gleich wird. Die zu vergoldenden Gegenstände werden mit einem Kupferdraht an dem Haken des Bügels aufgehängt. Man erhält so eine sehr gute Vergoldung und kann diesen Apparat namentlich dann anwenden, wenn man die Kosten der Anschaffung der Batterien vermeiden will. Der einzige Uebelstand dieser Einrichtung ist der, daß etwas Goldlösung durch die Blase dringen und so verloren gehen könne. Das Gold wird dann durch das Zink reducirt und scheidet sich in Form eines schwarzen Pulvers ab. Bei dem Reinigen des Apparats hütet man sich daher, den schwarzen Schlamm, welcher sich auf der

Fig. 714.



Zinkplatte abgesetzt hat, zu entfernen, und sammelt ihn nach einiger Zeit, um die kleine Menge Gold wieder daraus zu gewinnen.

Platiniren ist dem Vergolden ähnlich, aber mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Lösung, aus welcher das Metall abgeschieden werden soll, wird nach Jewreinoff folgendermaßen dargestellt:

1 Th. dünn ausgewalztes Platinblech wird mit Königswasser gelöst und die Flüssigkeit dann im Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Platinchlorid wird in Wasser gelöst und dann 1 Th. Kali hinzugefügt. Der entstehende Niederschlag wird mit einer Lösung von 2 Th. Oxalsäure gekocht und nachdem er gelöst ist, werden 3 Th. Aetzkali hinzugefügt. Die Flüssigkeit soll sich sehr gut zum Platiniren eignen. Fehling gebrauchte folgende Platinlösung:

1 Th. trocknes Platinchlorid,
20 „ Kochsalz,
100 „ Wasser,

und vermischte die Lösung mit einer geringen Menge Aetznatron.

Nach einem von Roseleur und Lanour angegebenen, von Böttger verbesserten Verfahren wird 1 Th. trocknes säurefreies Platinchlorid in 4 Th. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 Th. phosphorsaurem Ammoniak in 12 Th. Wasser vermischt. Es entsteht in der Flüssigkeit ein Niederschlag, hierzu fügt man eine Lösung von 4 Th. phosphorsaurem Natron und 2 Th. pyrophosphorsaurem Natron in 12 Th. Wasser und läßt diese Mischung 4 Stunden lang kochen. Es entweicht Ammoniak, die vorher alkalische Flüssigkeit wird stark sauer und verliert ihre gelbe Farbe. So ist sie zum Platiniren geeignet.

Die übrigen Vorrichtungen zum Platiniren sind ganz denen analog, welche wir beim Vergolden angeführt haben. Die Anode besteht aus Platin und wird auf gewöhnliche Weise mit der Batterie verbunden.

Die Verplatinirung ist aber jetzt noch in wenig Fällen anzuwenden, höchstens zur Darstellung von Ornamenten. Die einzige vortheilhafte Verwendung, welche die Platinirung finden könnte, wäre die, daß man eiserne oder kupferne Gefäße mit diesem Metall so dauerhaft überziehen könnte, daß sie der Einwirkung der Säuren widerständen, um dadurch die Anschaffung der theuren Platinapparate zu umgehen. Leider ist dies bis jetzt aber noch nicht möglich gewesen, denn der Platinüberzug haftet nur so lose, daß er bei dem Kochen mit concentrirten Säuren sofort durchdrungen wird.

Verkupfern. Wir haben oben gesehen, daß man zur Abscheidung des Kupfers, wenn man das Metall in Matrizen ablagern lassen will, das schwefelsaure Salz des Metalls anwendet. Dieses eignet sich aber nicht, wenn man andere Metalle wie Eisen, Stahl und Zink verkupfern will; denn diese schlagen das Kupfer schon aus der Lösung des Salzes nieder, indem sich für jedes Aequivalent des Kupfers ein Aequivalent des anderen Metalls löst. Das Kupfer haftet daher nicht an der Oberfläche und wird zum großen Theile in Form von Pulver oder als Schuppen abgeschieden. Um diese Metalle zu verkupfern, wendet man ebenfalls eine Lösung von Cyankupferkalium an und stellt diese dar, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit so viel Cyankalium versetzt, als gerade erforderlich ist, die Abscheidung des gelblich braunen Niederschlags zu bewirken. Der Niederschlag wird dann mit Wasser ausgewaschen und in Cyankalium gelöst. Man verdünnt die Flüssigkeit so weit, daß 10 Pfund derselben 4 Unzen Kupfervitriol entsprechen. Man kann dieses aber vereinfachen, wenn man 4 Unzen Kupfervitriol in Wasser löst, eine Lösung von 10 Unzen Cyankalium hinzufügt und dann so viel Wasser zusetzt, daß man 10 Pfd. Flüssigkeit hat.

Man nimmt die Präcipitation des Kupfers gewöhnlich bei einer Temperatur, die zwischen 75 und 90° liegt, vor. Der elektrische Strom muß so stark sein, daß eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode stattfindet, da das Metall sonst nicht gleichmäßig abgeschieden wird. Man muß daher sehr starke Batterien anwenden. Die Zersetzungszellen bestehen sehr häufig aus Kupfer und werden auf einem Sandbade erwärmt. Die Zersetzungszellen dienen in diesem Falle zugleich als Anoden und werden daher direct mit dem Kupfer- oder Silberpol der Batterie verbunden. Da sie aber dadurch sehr angegriffen werden, so ersetzt man das aufgelöste Kupfer von Zeit zu Zeit dadurch, daß man den Kessel zu einem Theil einer Daniell'schen Batterie macht. Man füllt ihn mit Kupfervitriollösung, setzt eine poröse Thonzelle mit verdünnter Schwefelsäure und einem Zinkblock hinein und verbindet den Rand des Kessels durch einen Draht oder Blechstreifen mit dem Zink. Das Kupfer wird sich dann gleichmäßig an den Wänden des Kessels ablagern und so das bei früheren Operationen gelöste Metall ersetzen.

Wenn man Eisen verkupfern will, so reinigt man es vorher auf das Sorgfältigste von allem Rost und allen anhängenden Unreinigkeiten. Die Entfernung des Rostes, welcher häufig sehr fest daran haftet, erreicht man am besten dadurch, daß man das Eisen mit einem Stück Zink verbindet und dann beide in verdünnte Schwefelsäure taucht. Nach Elsner soll das Eisen auf diese Weise vollkommen blank erhalten werden. Man bringt es dann in die Zersetzungszelle, welche die Kupferlösung enthält, verbindet es mit dem Zinkpole der Batterie und bringt an dem anderen Pole eine Anode von Kupfer an. Man läßt es nur 5 Minuten in dem Bade, es hat sich dann eine dünne Schicht von Kupfer abgeschieden. Man verstärkt diese, indem man das so verkupferte Eisen in ein gewöhnliches Kupferbad, welches aus schwefelsaurem Kupfer besteht, bringt, um die Kosten der theuren Cyanlösung zu ersparen. Sobald das Eisen einmal mit einer Schicht von Kupfer bedeckt ist, kann man es ganz wie einen kupfernen Gegenstand behandeln.

Verzinken. Im Handel findet sich unter dem Namen galvanisirtes Eisen ein Eisenblech, welches mit Zink überzogen ist. Die Verzinkung desselben geschieht indessen nicht auf galvanischem Wege, sondern auf rein mechanischem, indem man die gut gereinigten Bleche in geschmolzenes Zink, welches mit einer Fettschicht bedeckt ist, um jede Oxydation zu vermeiden, eintaucht. Es haftet dann ein dünner Ueberzug von Zink an dem Eisen und schützt dieses vor Oxydation.

Das Zink kann man auf galvanischem Wege niederschlagen, es hat aber dann den Nachtheil, daß es sich außerordentlich rasch mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und nicht nur selbst oxydirt wird, sondern auch das Eisen, auf dem es abgeschieden war, zerstört. Die Lösung, aus der das Zink niedergeschlagen werden soll, besteht entweder aus schwefelsaurem Zink — Zinkvitriol —, von dem man 2 Pfd. zu 10 Pfd. Flüssigkeit löst und schwach ansäuert; oder man macht eine Lösung von schwefelsaurem Zink, fällt diese mit Kali und setzt noch so viel Kali hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. In beiden Fällen müssen die Anoden möglichst groß sein und die Kathoden völlig umgeben. Man erhält so einen schönen glänzenden Niederschlag, der sich aber nicht lange hält. Der Niederschlag erfordert die Anwendung einer ziemlich starken Batterie.

Verstählen. Eisen läßt sich mit Hülfe des galvanischen Stromes aus verschiedenen Lösungen seiner Salze abscheiden, und zwar am leichtesten aus ammoniakalischen, Eisenchlorürammonium, oder aus alkalischen Lösungen, weinsaurem Eisenoxydulkali. Es nimmt dabei nicht die weiche Form des reinen Eisens an, sondern es ist glashart und spröde und ähnelt dem härtesten Stahl, weshalb man auch das Ueberziehen mit Eisen Verstählen nennt, wenngleich das so dargestellte Eisen weder Kohlenstoff noch Stickstoff, die beiden wesentlichen Bestandtheile des Stahls, enthält. Die Eigenschaften des galvanisch gefällten Eisens geben diesen Niederschlägen einen ganz unschätzbaren Werth für den Kupferdruck, indem man die fein gravirten Kupferplatten, welche für sich kaum einige hundert scharfe Abzüge gestatten, durch einen dünnen Ueberzug von Eisen fast

unvergänglich machen kann, insofern als der Ueberzug, nachdem er nach mehreren tausend Abzügen abgenutzt ist, durch Eintauchen in ganz verdünnte Schwefelsäure leicht ganz beseitigt und dann durch einen neuen Ueberzug ersetzt werden kann, ohne daß die Platte im Geringsten darunter leidet. Man verwendet die Verstählung aber nicht allein zur Conservirung der kostbaren Kupferplatten, sondern man überzieht auch solche Kupferniederschläge von Xylographien, die doch verhältnißmäßig geringen Werth haben, aber zum Druck von starken Auflagen, Vignetten, Etiquets u. dgl. dienen sollen, mit einer Eisenschicht, um sie zu erhalten.

Das Verfahren der Verstählung wurde zuerst von Böttger 1846 beschrieben und es wird dasselbe im Wesentlichen auch jetzt noch angewendet. 2 Pfd. Eisenvitriol und 1 Pfd. Salmiak werden mit 8 Pfd. Wasser übergossen, darin gelöst und in einem geschlossenen Gefäß einige Tage lang mit eisernen Nägeln, rostfreiem Draht u. dgl. in Berührung gelassen, um alles Eisenoxyd in Oxydul zu verwandeln. Diese Lösung gießt man in einen wasserdichten Behälter, welcher der Größe der zu verstählenden Platte entspricht, aber nur eine Weite von etwa 2 Zoll hat, setzt an die eine Seitenwand eine Eisenplatte, verbindet diese mit einem Kupferdraht mit dem positiven Pole der Batterie und führt dann die zu verstählende, durch einen Kupferdraht mit dem negativen Pole verbundene Kupferplatte in die Lösung ein, so daß dieselbe sich in einem Abstande von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll von der Eisenplatte befindet. Es ist selbstverständlich, daß die Kupferplatte vollkommen rein und namentlich von allem Fett frei sein muß; sie wird daher vorher in Aetzlauge gewaschen, in Wasser gespült, darauf in verdünnte Schwefelsäure getaucht, wieder in Wasser gespült und so unmittelbar in den Apparat gebracht. Die Abscheidung des Eisens beginnt sofort, indem sich ein spiegelblanker Niederschlag darauf absetzt, der nach 5 bis 15 Minuten genügende Stärke erreicht hat. Während die Platte im Eisenbade verweilt, muß man sie in steter Bewegung erhalten, da nur dadurch der Niederschlag ganz gleichmäßig wird. Nach dem Herausnehmen wäscht man die Platte ganz schnell mit Wasser, sodann mit etwas Sodalösung, trocknet sie mit einem weichen Tuche ab und reibt sie dann mit etwas Oel ein, um den Einfluß der Luft abzuhalten, und behandelt sie ganz wie eine gestochene Stahlplatte.

Als Erreger des galvanischen Stromes wendet man eine Zelle der Daniell'schen Kette an, deren Kupfercylinder so groß ist, daß er etwa dieselbe Oberfläche wie die zu verstählende Platte hat. Für größere Platten verbindet man mehrere Elemente zu einer Batterie. (Polyt. Journ. 152, 359.)

Nach Joubert stellt man dies Eisenbad dar, indem man Eisen durch den galvanischen Strom in einer Salmiaklösung löst. Man löst 1 Th. Salmiak in 10 Th. Wasser und bringt in die Lösung zwei Eisenplatten, welche man mit den beiden Polen der Bunsen'schen Batterie verbindet. Nach etwa zwei Tagen ist eine genügende Menge Eisen gelöst, worauf man die mit dem negativen Pole verbundene Eisenplatte entfernt und sofort die sorgfältig gereinigte Kupferplatte für dieselbe einschaltet. Sollte dieselbe sich nicht sofort mit einem spiegelblanken Ueberzuge bedecken, so ist das Bad noch nicht genügend gesättigt, man muß dann die Kupferplatte wieder herausnehmen und die Eisenplatte wieder einsetzen. (Ure's Dictionary II, 142; Polyt. Journ. 160, 446.)

Eine andere Methode ist von Varrentrapp folgendermaßen beschrieben:

Ein Verfahren, welches ebenfalls sehr schöne glatte und harte Eisenüberzüge bei Anwendung von 3 bis 4 Daniell'schen Plattenpaaren mit ziemlich dichten Thoncylindern liefert, besteht darin, daß man 2 Grm. Eisenvitriol in 50 Grm. Wasser löst und mit einer Lösung von 10 Grm. neutralem weinsaurem Kali-Natron in 150 Grm. Wasser vermischt, hierauf etwa 20 Grm. Salmiakgeist zusetzt. In diese Lösung, welche man vor Luftzutritt nicht zu schützen braucht, taucht man die zu verstählende mit dem Zink der Batterie verbundene Kupferplatte und das gleich große mit dem Kupferpol verbundene Eisenblech. Die Operation geht so am schnellsten, es scheidet sich aber bei längerem Gebrauch Eisenoxyduloxyd allmälig aus, welches leicht Fehlstellen in dem Eisenüberzug und Bildung von pulverförmigem Eisenabsatz auf der Kupferplatte bewirkt. Man hat dies nicht zu fürchten, wenn man einen Thoncylinder in die alkalische weinsaure Eisenlösung stellt, diesen mit zwanzigfach verdünnter Schwefelsäure füllt und einen amalgamirten Zinkcylinder oder ein Eisenblech hineinstellt, welche mit dem Kupferpol verbunden werden. Bei der Verstählung großer Kupferplatten müßte man viel Thoncylinder anwenden. Es ist dann bequem, ein flaches Holzkästchen von denselben Dimensionen wie die Kupferplatte, dessen eine große Seite aus Pergamentpapier gebildet ist, in die Eisenlösung zu stellen, mit verdünnter Schwefelsäure oder auch mit Kochsalzlösung zu füllen und in dieses das mit dem Kupferpol verbundene Eisenblech zu tauchen. (Handwörterbuch der Chemie 9, 221.)

Abscheidung des Cadmiums. Russel und Woolrich nahmen im Jahre 1849 ein Patent, um dieses Metall auf andere Metalle niederzuschlagen, und beschrieben es folgendermaßen. Man nehme Cadmium, lege es in warmes Wasser und füge allmälig Salpetersäure hinzu, bis das Metall gelöst ist, ohne jedoch einen Ueberschuß der Säure anzuwenden. Man füge dann eine Lösung von 1 Th. krystallisirter Soda und 10 Th. Wasser hinzu, bis das kohlensaure Cadmium gefällt ist. Der so erhaltene weiße Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und dann so viel Cyankalium hinzugefügt, als erforderlich ist, um das kohlensaure Cadmium zu lösen. Man setzt dann noch eine Quantität Cyankalium hinzu, um einen Ueberschuß zu haben. Die Concentration der Flüssigkeit richtet sich nach der Art des Ueberzuges, welche man zu erhalten wünscht, in den meisten Fällen ist aber ein Gehalt von 6 Unzen des Metalls in 10 Pfd. Flüssigkeit anzuwenden. Die Zersetzung geschieht bei einer Temperatur von 35° mit einer Anode von Cadmium.

Abscheidung des Nickels. Gore stellte eine Nickellösung dar, indem er eine Quantität dieses Metalls mit dem Kupfer- oder Silberpole einer starken Batterie in Verbindung brachte, es in eine concentrirte

Lösung von Salmiak legte und dann verfuhr, wie wir es bei der Darstellung der Gold- und Silberlösung beschrieben haben. Es bildet sich dadurch eine Lösung eines Doppelsalzes, welches aus Chlornickel-Chlorammonium besteht. Man verfährt dann auf die gewöhnliche Weise, indem man eine Anode von reinem Nickel benutzt und eine mäßig starke Batterie anwendet. Das Nickel wird mit schöner weißer Farbe niedergeschlagen und ist dem Silber so ähnlich, daß man es in manchen Fällen statt der Versilberung anwenden könnte. Nach Becquerel läßt sich eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Vortheil zur Abscheidung des Nickels verwenden. In dem Maße als sie an Metall verliert wird sie saurer, man neutralisirt sie deshalb von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Ammoniak, oder besser indem man eine Quantität Nickeloxydul auf den Boden des Zersetzungsgefäßes bringt, welches sich in dem Maße wie das Metall abgeschieden wird löst. Man findet häufig angegeben, das Nickel würde in Berührung mit der Luft leicht oxydirt. Dieses ist indessen durchaus nicht begründet; das galvanisch gefällte Nickel behält den schönen Glanz, welchem man ihm durch Politur verleihen kann, Jahre lang unverändert.

Abscheidung des Zinns und Bleies. Diese Metalle lassen sich durch den galvanischen Strom niederschlagen. Das Zinn aus der Lösung des Zinnchlorürs und das Blei, jedoch schwieriger, aus einer Lösung des salpetersauren Salzes. Diese Methoden sind indessen noch nicht im Großen angewendet, da sie keinen praktischen Werth haben.

Abscheidung des Antimons. Nach dem Kupfer scheidet sich das Antimon am leichtesten aus seinen Lösungen ab. Es schlägt sich indessen nicht auf mit Graphit leitend gemachte Gutta-Percha-Matrizen nieder und haftet auch nicht an Kupfer, Messing oder Eisen, wenn man es auf diese Metalle abgelagert hat, obgleich man leicht darauf Platten von ziemlich bedeutender Stärke erhalten kann. Man hat daher bis jetzt noch keinen Gebrauch davon gemacht. Die Lösungen, aus welchen man es erhält, sind das Antimonchlorid in verdünnter Salzsäure gelöst, oder das Doppelsalz von Antimonchlorid mit Salmiak. Man gebraucht dazu nur eine sehr schwache Batterie, welche aus einem oder höchstens zwei Plattenpaaren besteht.

Das durch einen langsamen Strom abgeschiedene Antimon ist sehr glänzend, dem sorgfältig polirten Stahl ähnlich. Gore bemerkte eine eigenthümliche Eigenschaft an diesem Metalle. Wenn es mit einem harten Gegenstande wie Metall oder Glas gerieben oder gestoßen wird, so erfolgt eine Explosion unter Feuererscheinung und Bildung einer Wolke von weißem Dampf. Es erhitzt sich dabei so stark, daß es Gutta-Percha schmilzt, Papier verbrennt und selbst Holz oberflächlich verkohlt. Das Metall zerspringt dabei in Stücke; wenn die Abscheidung aber unterbrochen und wieder fortgesetzt war, so fällt nur eine Schicht des Metalls ab, die Hitze und Explosion sind dann gering. Er wiederholte den Versuch neunmal und fand dabei, daß die Explosion manchmal sogar in der Flüssigkeit stattfand, wenn man das Metall gegen die Seitenwände des Glasgefäßes stieß.

Gore glaubt dies entweder dadurch erklären zu können, daß statt des reinen Metalls eine Verbindung des Antimons mit Wasserstoff, welche die Eigenschaft habe, zu explodiren, abgeschieden werde, oder daß das Metall mit einer solchen Structur abgelagert würde, daß die kleinsten Theilchen desselben beim geringsten äußeren Einfluß ihre Lage wechselten, ähnlich wie bei den Glastropfen, welche man in kaltes Wasser hat fallen lassen. Welche von beiden Erklärungen die richtigste sei, wollen wir dahin gestellt sein lassen. (Vergl. Bd. I. S. 582.)

Bei der Abscheidung des Antimons tritt ein anderer eigenthümlicher Umstand ein. Wenn man nämlich die Kathode so weit aus der Flüssigkeit zieht, daß nur noch die eine Hälfte derselben darin befindlich ist, so wird das Metall sich an der Oberfläche der Flüssigkeit abscheiden und in Form eines Astes fortwachsen, bis es die Anode erreicht.

Abscheidung des Wismuths. Das Wismuth läßt sich fast noch leichter als das Antimon niederschlagen. Man erhält es am besten aus der sauren Lösung seines salpetersauren Salzes. Wenn es langsam abgeschieden ist, so hat es eine sehr schöne weiße, ins Röthliche spielende Farbe und seidenartigen Glanz.

Abscheidung des Messings und anderer Legirungen. Die Versuche, welche man angestellt hat, um Legirungen aus Lösungen abzuscheiden, sind größtentheils ohne Erfolg geblieben, indem stets das eine Metall früher als das andere gefällt wurde, so daß keine Vereinigung stattfinden konnte. Ein Verfahren, welches Morris und Johnson im Jahre 1852 patentirt wurde, soll indessen gute Resultate liefern und Messing gleichmäßig ablagern. Es besteht in Folgendem: Man löse 1 Pfd. Cyankalium und 1 Pfd. kohlensaures Ammoniak in 10 Pfd. Wasser und füge dann 2 Unzen Cyankupfer und 1 Unze Cyanzink hinzu. Die Bäder werden auf 65° erwärmt und dabei eine große Anode von Messing und eine starke Batterie angewendet. Um die Menge des Kupfers im Niederschlage zu vermehren, erhöhe man entweder die Temperatur des Bades oder füge Cyankalium hinzu. Um den Zinkgehalt zu steigern, erniedrige man die Temperatur oder mische mehr kohlensaures Ammoniak hinein.

Gore führt an, daß dieses Verfahren unter allen, die ihm bekannt seien, sich am besten bewährt habe. Er habe, indem er nach dieser Vorschrift arbeitete, eine compacte und gleichförmige Ablagerung von Messing erhalten.

Steele löst $2\frac{1}{2}$ Unzen gepulvertes essigsaures Kupfer in Wasser, fügt so viel Ammoniak hinzu, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder mit blauer Farbe gelöst hat, und vermischt das Ganze mit einer Lösung von $2\frac{1}{4}$ Pfd. amerikanischer Potasche. In einem anderen Gefäße löst er 4 bis 5 Unzen schwefelsaures Zink, fügt 2 Unzen Cyankaliumlösung hinzu, gießt beide Lösungen zusammen und verdünnt sie so weit, daß er 60 Pfd. Flüssigkeit erhält.

Die folgende Vorschrift soll einen sehr guten bronzefarbigen Niederschlag geben:

50 Th. Potasche,
2 „ Kupferchlorid,
4 „ schwefelsaures Zink,
25 „ salpetersaures Ammoniak.

Bei der Abscheidung der Metalle ist es sehr wichtig, daß die Stärke der Batterie in einem gewissen Verhältniß zu der zu zersetzenden Flüssigkeit stehe. Man verstärkt die Intensität des Stromes dadurch, daß man mehrere Plattenpaare oder eine concentrirtere Säure anwendet. Die Quantität des Stromes wird dadurch vermehrt, daß man die Metallplatten vergrößert.

Die Menge des abgeschiedenen Metalls hängt von der Quantität des elektrischen Stromes, welcher durch die Flüssigkeit geht, ab, während die Qualität des Metalls von der Intensität des Stromes und durch die Größe der Anoden regulirt wird. Man kann im Allgemeinen folgende Regeln für dieses Verhalten aufstellen. Um einen glänzenden krystallinischen Niederschlag zu erhalten, wendet man einen Strom von großer Intensität, aber geringer Quantität an; für einen harten, spröden regulinischen Niederschlag große Intensität und mäßige Quantität; für ein dunkles sandiges Pulver einen starken reichen Strom; für einen elastischen und glänzenden regulinischen Niederschlag mäßige Intensität und geringe Quantität; für einen weichen, zähen und vollkommen regulinischen Ueberzug eine mittelmäßige Kraft und mäßige Quantität; für ein weiches dunkles Pulver mäßige Intensität und große Quantität.

Wenn die Kraft der Batterie nachläßt, so kann sie wieder verstärkt werden, indem man eine geringe Menge concentrirter Schwefelsäure zusetzt und die Flüssigkeit gut umrührt. Es ist indessen weit besser, wenn man den Apparat dann entleert und neue Flüssigkeit anwendet. Die Lösung des schwefelsauren Zinks in der Batterie darf nie so stark werden, daß sie krystallisiren könnte.

Um eine gleichmäßige Circulation des Stromes zu erlangen, muß dafür gesorgt werden, daß alle metallischen Verbindungen gut leitend seien. Dieses ist nur dadurch zu erreichen, daß sie vollkommen rein, frei von Oxyd sind und eine vollkommen blanke Oberfläche haben. Die Verbindungsstellen sollten daher jedesmal mit Sandpapier abgerieben werden. Der Strom wird um so leichter geleitet, je weniger Widerstand er findet. Starke Drähte oder Blechstreifen eignen sich daher besser, die Verbindungen herzustellen, als feine Drähte, da die Leitungsfähigkeit wesentlich von der Größe der Oberfläche, welche dem Strome dargeboten wird, abhängt. Wenn zwischen den starken Leitungsdrähten ein feiner Draht eingeschaltet und dann der Strom durchgeleitet wird, so ist der Widerstand, welchen er in dem feinen Drahte findet, so groß, daß dieser bis zum Glühen erhitzt wird; mit starken Batterien kann man Metalldrähte auf diese Weise unter Funkensprühen verbrennen lassen.

Gore giebt folgende Vorschriften, um einen guten metallischen Niederschlag zu erhalten:

Erstens: Wenn man das Verhältniß, in welchem die Ingredienzien gemischt werden müssen, einmal seinen Apparaten angepaßt hat, so vermeide man, davon abzugehen, und verändere höchstens die Quantität des Wassers im Bade.

Zweitens: Man regulire den Strom der Elektricität je nach dem Niederschlage, welchen man machen will, verstärke und vermindere ihn durch Veränderung der Batterie, ohne die Zusammensetzung des Bades zu ändern. Die raschere Abscheidung eines Niederschlages kann man durch ein näheres Zusammenbringen der Anode und Kathode befördern.

Drittens: Die Anode muß stets größer als die Kathode sein.

Man würde die schönsten Niederschläge erhalten, wenn man die Elektroden in horizontaler Lage in das Bad brächte und dann die Anode über die Kathode legte. Dieses geschieht aber nicht, weil das sich lösende Metall nie absolut rein ist; alle Unreinigkeiten würden daher auf die Kathode fallen und den Niederschlag verderben. Man hängt daher die Gegenstände in verticaler Richtung in das Bad und erhält dann eine gleichmäßige Ablagerung, und zwar um so rascher, je weniger das sich ablagernde Metall von dem sich lösenden entfernt ist. Bei solchen Gegenständen, welche rings mit Metall überzogen werden sollen, richtet man die Anode so ein, daß sie die Kathode völlig umgiebt, und hämmert sie dann so aus, daß sie von allen Theilen der Matrize oder des Modells möglichst gleichweit entfernt ist.

Das Cyankalium, welches so häufig in der Galvanoplastik angewendet, wird ist eine der giftigsten Substanzen, welche es giebt. Man muß daher mit der größten Sorgfalt damit umgehen und sogar eine Berührung der Flüssigkeiten in den Bädern vermeiden. Eben so schädlich sind die Gase, welche in geringer Menge fast fortwährend in den Bädern entwickelt werden. Sie bestehen aus Blausäure und dürfen daher nicht eingeathmet werden.

Andere Anwendungen des galvanischen Stromes und der Galvanoplastik. Ritchie hat ein Patent genommen, um das Kupfer durch den galvanischen Strom aus seinen Erzen zu gewinnen. Er verfährt folgendermaßen: Das geröstete Erz wird in Schwefelsäure gelöst, die klare Flüssigkeit in einen großen Trog gebracht und eine Mischung von zwei Theilen Wasser und einem Theile einer gesättigten Lösung von Eisenvitriol mit der Vorsicht darüber gegossen, daß die beiden Flüssigkeiten sich nicht vermischen. In die Kupferlösung ist schon vorher eine Bleiplatte gelegt, diese wird mit einer Eisenplatte, welche in der darüber stehenden Eisenlösung hängt, verbunden. Das Kupfer soll sich dann auf der Bleiplatte niederschlagen. Diese Methode ist sehr sinnreich, ihre Ausführung ist aber mit praktischen Schwierigkeiten und verhältnißmäßig großen Kosten verbunden; sie ist daher bis jetzt noch nicht im Großen angewendet worden.

Napier nahm in England ein Patent, um Zeuge mit Kupfer zu überziehen, und wollte diese dann namentlich als eine leichte und unverbrennliche Bedeckung für Eisenbahnwagen und Dächer anwenden; aber die so dargestellten Artikel haben bis jetzt die billigeren Materialien, welche zu diesem Zwecke dienen, noch nicht verdrängt. Das Zeug wird auf einen hölzernen Rahmen, der mit einem kupfernen Streifen umgeben ist, ausgespannt, mit Graphit eingerieben, in eine Kupfervitriollösung gebracht

und dann auf gewöhnliche Weise mit der Batterie verbunden. Ein Pfund Kupfer ist hinreichend, um 20 Quadratfuß Zeug zu bedecken.

Nach einer anderen Methode spannt man das Zeug auf einer gebogenen Kupferplatte aus, so daß das Kupfer und das Zeug in einer innigen Berührung sind, die Rückseite des Kupfers wird dann gefirnißt und das Ganze in den Apparat gebracht. Der Niederschlag entsteht so in den Poren des Zeuges und durchdringt diese vollständig. Nachdem er hinreichend stark geworden ist, kann man ihn mit Leichtigkeit von der unteren Platte abnehmen.

Schottländer nahm im Jahre 1843 ein Patent, um entweder eine Schicht oder einzelne Figuren von Kupfer auf gefilzten Stoffen abzulagern. Er passirt das Zeug um einen polirten oder gravirten kupfernen Cylinder, der mit Graphit bedeckt ist und in horizontaler Lage in einer Zersetzungszelle, welche schwefelsaures Kupfer enthält, angebracht ist. Das Kupfer schlägt sich an den Stellen des Zeuges, welche auf diese Weise mit Graphit bedeckt sind, nieder, so daß das Muster darauf in Kupfer ausgeführt wird.

Fast alle Erzeugnisse der Natur, wie Pflanzen, Blumen, Früchte, Insecten, kleine Vögel u. s. w. können leicht auf galvanischem Wege mit Kupfer überzogen werden. Man braucht ihnen nur eine leitende Oberfläche zu geben, indem man sie mit Graphit einreibt. Solche Theile, welche dieses nicht vertragen, wie z. B. Blumen, werden leitend gemacht, indem man sie mit der Parke'schen Lösung und zuerst mit einer dünnen Silberschicht bedeckt. Man bringt sie dann in den Apparat, läßt sehr langsam eine Schicht von Kupfer darauf niederschlagen und kann diese, nachdem sie hinreichend stark geworden, beliebig durch Vergoldung oder Versilberung verzieren. Man erhält so die schönsten Nachbildungen der Natur dargestellt.

Der größte Gegenstand, welcher wohl je mit Kupfer überzogen, ist der Boden eines großen Schiffes. Smee beschreibt dieses folgendermaßen: Hays in Portsmouth bedeckte den Boden des Schiffes zuerst mit Pech, überzog es dann ganz und gar mit Graphit und brachte nun Drähte an, zur Verbindung des Graphits mit dem Zink einer sehr großen Batterie. Das Schiff wurde darauf mit Ballast beladen, bis es in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Auflösung von Kupfervitriol so tief einsank, als der Kupferbeschlag gehen sollte. Die Auflösung des Metallsalzes war in einem passenden Behältniß enthalten und eine große Anode, aus Kupferblechen zusammengesetzt, ward mit dem Silber der Batterie verbunden und so die Kette geschlossen. Nach diesem Verfahren kam die Kathode über der Anode zu stehen; die gehörige Vertheilung des neugebildeten Metallsalzes konnte daher nicht so rasch, als man wünschte, erfolgen und es würde mit zu vielen Ungelegenheiten verknüpft gewesen sein, das Boot ganz umzukehren, so daß man die Anode über dem Kiele des Bootes hätte aufstellen können, besonders da das Fahrzeug ein Kriegsschiff vom ersten Range war. (Hätte man die gleichmäßige Vertheilung des Metallsalzes nicht leicht dadurch hervorbringen können, daß man die ganze Flüssigkeit auf irgend eine Weise in Bewegung versetzt hätte?)

Als Spencer seine Versuche anstellte, bezweckte er, namentlich die Galvanoplastik für die Buchdruckerei zu benutzen, indem er dadurch eine billigere Herstellung der Typen zu erzielen hoffte. Seine Versuche hatten keine besonders günstigen Erfolge.

Zur Darstellung der Typen läßt der Schriftgießer zuerst einen Stempel von hartem Stahl anfertigen, auf dem der Buchstabe ganz genau ausgearbeitet ist. Von diesem Stempel wird ein Abdruck in Kupfer gemacht und dieser dann erst zum Gießen der Typen benutzt. Die Anfertigung der Stahlstempel ist sehr schwierig und kostspielig; es war daher für den Schriftgießer ein großer Vortheil, als man fand, daß man die kupfernen Formen direct auf galvanoplastischem Wege darstellen konnte. Zu dem Zwecke nimmt man neue Typen und löthet diese, so daß die Schrift nach oben gerichtet ist, auf ein Kupferblech, überzieht alle die Theile, welche nicht copirt werden sollen, mit Wachs und bringt dann das Ganze in einen galvanischen Apparat. Das Kupfer lagert sich gleichmäßig darauf ab und überzieht jede einzelne Type mit einer Schicht Metall. Sobald diese hinreichend stark geworden, nimmt man sie ab, befestigt sie mit hartem Loth auf einem kupfernen Stäbchen und richtet sie so für den Guß der Typen zu.

Eine wichtige Anwendung wird von der Galvanoplastik gegenwärtig in der Buchdruckerei gemacht, indem man die Stereotypplatten durch Kupferniederschläge ersetzt. Der Satz wird auf gewöhnliche Weise in neuer Schrift hergestellt und dann ein Abdruck desselben in weicher Gutta-Percha genommen, indem man die in heißem Wasser geknetete und mit einem Tuche getrocknete Gutta-Percha mit Graphit eingerieben auf die ebenfalls graphitirte Schrift legt und mit einer Presse fest aufdrückt. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man die erstarrte Form ab, reibt sie mit einem Pinsel oder einer Bürste nochmals mit Graphit ein, befeuchtet sie mit Alkohol und bringt sie sofort in den Apparat. Nachdem die Kupferplatte genügend stark geworden ist, nimmt man sie von der Form ab, unterlöthet sie mit Schriftmetall, hobelt die Rückseite sauber ab und befestigt die Platten dann in der Druckerform. Nach dem Gebrauch werden die Platten durch Waschen mit Terpentinöl von aller anhängenden Farbe befreit und mit einem dünnen Ueberzuge von Asphaltfirniß versehen bis zum nächsten Gebrauch verwahrt.

Die Kupferplatten der Künstler werden zwar am billigsten auf dem Walzwerk dargestellt. Diese haben aber den Nachtheil, daß das Metall manchmal nicht vollkommen gleichmäßig ist und namentlich, daß sich zuweilen kleine Bläschen im Innern derselben finden. Eine einzige derartige Stelle würde, wenn man sie zu spät entdeckte, einen ganzen kostbaren Stich verderben. Für feine Arbeiten thut man daher wohl, sich nur solcher Platten zu bedienen, welche auf galvanoplastischem Wege gewonnen sind, da diese vollkommen gleichmäßig sind und da man ihnen bei geschickter Leitung des Processes eine so große Härte geben kann, daß sie den gewalzten in dieser Hinsicht nicht nachstehen. Wichtiger aber als dieses ist die Vervielfältigung gravirter Kupferplatten, welche auf galvanischem Wege mit erstaunenswerther Schärfe zu erreichen ist. Die Galvanoplastik hat in die-

ser Hinsicht Aehnlichkeit mit der Daguerrotypie oder Photographie, da sie das genaueste Abbild der zu copirenden Gegenstände bis auf die kleinste, kaum sichtbare Linie mit absoluter Schärfe wiedergiebt. Man vermeidet das Anhaften der beiden Platten am besten nach dem Matthiot'schen Verfahren und bringt die gravirte Platte in den Apparat. Die nun gebildete Platte wird alle die Stellen, welche auf der gravirten vertieft waren, in erhabener Form enthalten und ist daher nicht für den Kupferdruck geeignet. Man muß diese Platte dann als Kathode benutzen und eine zweite darauf ablagern lassen und erhält dann ein getreues Abbild der ersten Form, welches jener an Schärfe völlig gleichkommt. Von der ersten negativen Platte kann man beliebig viele neue Niederschläge machen und so die seltensten Kunstwerke in unzähligen Abbrücken verbreiten, ohne die Originalplatte je zum Druck verwenden zu müssen.

In den geographischen Bureaux ereignet es sich häufig, daß während der Anfertigung der Kupferplatten, welche zum Druck der Specialkarten dienen sollen, Veränderungen in den betreffenden Districten vorgenommen werden, welche jedoch auf der Karte bemerkt sein müssen. Ein Weg wird z. B. verlegt, der Lauf eines Canals verändert u. s. w. Um diese Correcturen anzubringen, hatte man früher kein anderes Mittel, als einen galvanischen Kupferniederschlag von der Platte zu machen, von diesem die fehlerhaften Stellen mit dem Stichel fortzunehmen und dann von der corrigirten Platte einen zweiten Niederschlag zu machen. Dieses Verfahren war höchst mühsam und zeitraubend. Man war jedoch gezwungen, es anzuwenden, bis es George in Paris gelang, ein einfacheres zu finden. Er überzieht die Platte mit Wachs, läßt nur die fehlerhafte Stelle frei und umgiebt diese mit einem hohen Rande von Wachs. In den so gebildeten Raum bringt er eine kleine poröse Zelle mit Zink und Schwefelsäure, verbindet das Zink durch einen Draht mit der Kupferplatte und füllt den Raum mit einer Lösung von Kupfervitriol. Diese wird durch den galvanischen Strom zersetzt, das Kupfer schlägt sich auf der Platte nieder und füllt die darauf befindliche Gravirung vollkommen aus. Wenn die Platte vorher sorgfältig gereinigt war, so haftet der neue Niederschlag so fest darauf, daß er auf keine Weise mehr zu entfernen ist. Man braucht diesen Theil nur abzuschleifen und zu poliren und kann dann die Gravirung von Neuem vornehmen.

Man hat schon seit langer Zeit versucht, die kupfernen Cylinder für den Kattundruck auf galvanoplastischem Wege darzustellen; dieses ist aber bis jetzt noch nicht gelungen.

Holzschnitte können sehr leicht auf galvanischem Wege vervielfältigt werden. Man reibt sie mit Graphit ein, macht eine Gutta-Percha-Matrize und bringt diese, nachdem ihre Oberfläche leitend gemacht ist, in den Apparat. Der Kupferniederschlag erscheint dann in vollkommener Schärfe. Mit einem solchen Niederschlage lassen sich 70- bis 80,000 Abdrücke herstellen, ehe er abgenutzt ist. Die Titelvignette und viele Figuren dieses Werkes sind mit einem solchen Niederschlage gedruckt.

Eine sehr nützliche Anwendung der Galvanoplastik wird seit einigen Jahren in der k. k. Staatsdruckerei in Wien gemacht. Man verfertigt dort nämlich für den Unterricht der Blinden auf diese Weise Platten, auf denen Abbildungen aus den verschiedensten Reichen der Naturwissenschaften en relief ausgeführt sind. Die Modelle hierzu werden in Wachs gearbeitet und dann auf galvanischem Wege vervielfältigt.

Die Glyphographie ist ein anderer Zweig der Galvanoplastik. Sie wurde von E. Palmer erfunden. Diese Kunst bezweckt die Darstellung von Druckplatten, ohne eine Gravirung auszuführen und ohne eine Uebertragung der Originalzeichnung auf die Platte nöthig zu machen, da diese auf der Platte selbst ausgeführt wird. Das Verfahren ist außerordentlich einfach und liefert schöne Resultate. Man verschafft sich zuerst eine vollkommen gleichmäßige Kupferplatte, schwärzt die Oberfläche derselben, indem man sie in eine Lösung von Schwefelkalium legt, damit der Künstler den Effect seiner Arbeit beurtheilen könne. Die Platte wird erwärmt und dann mit einer Composition aus Burgunderharz, weißem Wachs, Harz, Spermaceti und schwefelsaurem Blei überzogen. Diese Masse ist fast vollkommen weiß und muß ganz gleichmäßig auf der Platte ausgebreitet werden. Der Künstler macht seine Zeichnung dann auf die gewöhnliche Weise, indem er sie mit einem Instrumente in dem weißen Grunde ausarbeitet und dabei nur die Vorsicht gebraucht, diesen so weit zu entfernen, daß seine Linien auf der schwarzen Platte sichtbar werden. Die Instrumente, welche dazu erforderlich, sind höchst einfach. Sie bestehen im Wesentlichen aus einem spitzen Holzstift und einem kleinen eisernen Haken, der an einer Seite abgefeilt ist. Jedes andere Instrument, mit welchem man den weißen Grund fortnehmen kann, erfüllt seinen Zweck.

Wenn der Künstler seine Zeichnung beendigt hat, so sind an den Stellen, von denen er den Grund entfernt hat, schwarze Linien sichtbar, welche zu dem Grunde in demselben Verhältnisse stehen, wie die schwarzen Linien zu dem weißen Papiere; die Originalzeichnung ist daher dem Abdruck vollkommen ähnlich.

In letzterer Zeit sind mancherlei Verbesserungen in diesem Verfahren eingeführt. Eine der wesentlichsten derselben besteht darin, daß man den hellen Stellen eine größere Tiefe giebt; denn es war für den Drucker früher sehr schwierig, diese Theile rein zu erhalten, da der Ueberzug, in welchem die Zeichnung gemacht wird, sehr dünn sein muß. Um dieses zu umgehen, unterwirft man die Platte jetzt folgender Behandlung: Man passirt eine Walze aus Leim und Syrup, auf welcher ein Gemisch von Terpentin, Glätte und Mennige vertheilt ist, einige Male über die Zeichnung. Das erste Mal trägt man nur eine sehr geringe Menge davon auf, damit die vertieften Stellen nicht verdeckt werden, und wiederholt dieses so oft, bis der Ueberzug hinreichend stark geworden ist. An solchen Stellen, welche ganz weiß bleiben sollen, trägt man noch eine größere Menge der Composition mit dem Pinsel auf.

Nachdem das Ganze erhärtet ist, untersucht man die Zeichnung nochmals mit einer Loupe und bessert die Theile, welche etwa beschädigt sein sollten, mit dem Instrumente aus. Die Oberfläche wird dann mit dem feinsten Graphit leitend gemacht.

Die so vorgerichtete Platte kommt in den galva-

nischen Apparat, worin das Kupfer durch einen sehr schwachen Strom auf dieselbe niedergeschlagen wird. Der Strom muß sorgfältig regulirt werden, weil die Zeichnung leicht verdorben werden könnte, wenn derselbe zu stark würde. Man nimmt den Niederschlag, nachdem derselbe hinreichend stark geworden ist, ab, reinigt ihn, füllt die Rückseite desselben mit Schriftmetall aus und befestigt ihn auf gewöhnliche Weise auf einem Holzblock.

Man erhält so eine Kupferplatte, die in der gewöhnlichen Buchdruckerpresse benutzt werden kann.

Naturselbstdruck. Eine der schönsten Anwendungen der Galvanoplastik wird im Naturselbstdruck gemacht. Man erhält dadurch Abdrücke von Pflanzen und anderen Gegenständen der Natur mit so großer Schärfe, daß selbst mit dem Vergrößerungsglase kein Mangel daran zu entdecken ist. Die Größe, die Form, die Adern, die feinsten Härchen der Pflanzen werden auf diese Weise dargestellt, ohne vom Künstler gezeichnet zu sein, und mit einer Genauigkeit, die durch Nichts übertroffen werden kann, da die Natur selbst Künstlerin ist, welche ihr eigenes Bild auf Metall überträgt.

Der Gedanke des Naturselbstdrucks ist sehr allmälig entwickelt worden, seine Verwirklichung und Nutzbarmachung verdanken wir aber v. Auer, Director der k. k. Staatsdruckerei in Wien.

Um die Schwierigkeit der Nachbildung der Naturproducte zu umgehen, versuchten manche Naturforscher schon vor langer Zeit die Natur sich nutzbar zu machen, um von ihr direct, ohne Mithülfe des Holzschneiders, die Abbildung zu erhalten. Diese Idee wurde vielleicht zuerst durch die schönen Abdrücke von Pflanzen und Thieren, welche sich in der Kohlenformation befinden, angeregt. Sie findet sich zuerst ausgesprochen in einem Werk von Alexis Pedemontanus, welches „Buch der Kunst“ betitelt war, im Jahre 1572 erschien und von Wecker ins Deutsche übersetzt wurde. Später, im Jahre 1650, führte Moncoys in seinem „Journal de Voyage“ an, ein Däne, Namens Wilkenstein, ertheile Anweisungen, Pflanzenabdrücke darzustellen. Dieser präparirte die Pflanzen zuerst, indem er sie zwischen Papier trocknete, und schwärzte sie dann, indem er sie über den Rauch eines Talglichts oder einer Oellampe hielt, darauf legte er sie zwischen zwei Blätter von weichem Papier und rieb dieselben so lange, bis der Ruß von den Pflanzen auf das Papier übertragen war.

Linnée erzählt in seiner Philosophia botanica, daß ein gewisser Hessel im Jahr 1707 in Amerika Pflanzenabdrücke darstellte. Zwischen den Jahren 1728 und 1757 hatte der Professer Kniphoff in Erfurt in Vereinigung mit dem Buchhändler Funke dort zu demselben Zwecke eine Buchdruckerei etablirt. Er schrieb ein Werk unter dem Titel „Herbarium vivum“ in zwölf Foliobänden, welches 1200 Tafeln enthielt. Diese Abdrücke wurden auf ähnliche Weise, wie die des Dänen erhalten, aber dabei statt des Rußes Druckerschwärze, und statt des Falzbeines die Presse angewendet. Er blieb hierbei nicht stehen, sondern ließ seine Abbildungen sogar mit dem Pinsel coloriren, wodurch sie zwar an schönem Ansehen gewannen, aber an Schärfe und Deutlichkeit verloren.

Seligmann, ein Kupferstecher in Nürnberg, veröffentlichte im Jahre 1748 in einem Foliobande Abbildungen von Blättern, deren Adern er bloßgelegt hatte. Er hielt es für unmöglich, mit der Hand Zeichnungen anzufertigen, welche hinreichend scharf und genau wären. Er copirte die Blätter wahrscheinlich auf eine ähnliche Weise, wie Kniphoff, aber seine Zeichnungen waren in rother Farbe ausgeführt. Er machte sein Verfahren indeß nicht bekannt. Von dem größten Theil der Blätter gab er zwei Abdrücke, den einen von der oberen, den anderen von der unteren Seite. Im Jahre 1790 erschien die „Ectypa plantarum ratisbonensium“ und die „Ectypa plantarum selectarum“ von Hoppe, deren Illustrationen wahrscheinlich auf dieselbe Weise dargestellt waren. Diese Abdrücke waren zwar dauerhaft, aber doch noch sehr mangelhaft. Der Druck selbst mußte sehr viel Zeit erfordern, da das Schwärzen der Pflanzen mit dem Ballen nur langsam von Statten ging. So roh das Verfahren und so ungenügend das Resultat noch war, so waren die Zeichnungen doch charakteristischer, als der Künstler sie bilden konnte. Das größte Hinderniß der Ausführung bestand darin, daß die getrockneten Pflanzen so spröde waren, daß man sie nur zu wenig Abdrücken gebrauchen konnte.

Im Anfang des jetzigen Jahrhunderts wurden einige Verbesserungen in dem Verfahren eingeführt. Erst im Jahre 1830 versuchte man, die Pflanzen in Metall abzudrucken. Es scheint, daß Peter Kyhl, ein Goldschmied und Kupferstecher in Kopenhagen, sich lange Zeit damit beschäftigte, Ornamente in Silber darzustellen, indem er Gegenstände des Pflanzenreichs zwischen zwei Metallplatten legte und diese unter bedeutendem Druck zwischen zwei Stahlwalzen passiren ließ. In der Industrieausstellung, welche im Jahre 1833 in Charlottenburg gehalten wurde, waren mehrere Artikel dieser Art von ihm ausgestellt. Er machte in einer Abhandlung, welche er im Mai desselben Jahres schrieb, auf seine Erfindung aufmerksam und schlug vor, sie zur Beförderung der Wissenschaften zu benutzen. In den Tafeln, welche dieselbe begleiteten, waren Abdrücke von Blättern, gewebten Zeugen, Spitzen, Federn, Fischschuppen und Schlangenhäuten enthalten. Die Abhandlung beschreibt sein Verfahren auf das Genaueste. Er sagt, zum Abdruck des Gegenstandes auf eine Platte von Kupfer, Zink, Zinn oder Blei sei eine Walzmaschine mit zwei polirten Stahlcylindern erforderlich. Blätter würden, nachdem sie geebnet und getrocknet seien, auf eine Stahlplatte von einem halben Zoll Dicke gelegt und dann mit einer erwärmten Bleiplatte bedeckt. Wenn diese dann durch die Walzmaschine passirt würden, so würde die weiche Bleiplatte alle erhabenen Theile des Blattes aufnehmen und so ein getreues Abbild desselben geben. Er fügte hinzu, die abzudruckenden Blätter würden auf ein Blatt Papier ausgebreitet, mit einem zweiten Papier bedeckt, mit einem Gewicht zusammengepreßt und auf dem Ofen getrocknet. Nachdem dies geschehen sei, würden die Blätter vorsichtig von dem Papier abgenommen und $1/4$ Stunde lang in Wasser gelegt. Sie würden darauf wieder getrocknet und die-

selbe Manipulation vier bis fünf Mal wiederholt. Er fand, daß die Blätter auf diese Weise an Zähigkeit gewönnen, alle ihre Feuchtigkeit verlören und zum Abdruck geeignet würden. Gegenstände, wie Spitzen, Zeuge, Atlasbänder konnten ohne weitere Vorbereitung zwischen den Platten abgedruckt werden.

Er experimentirte, wie wir gesagt haben, mit Kupfer-, Zink-, Zinn- und Bleiplatten, begegnete indessen Schwierigkeiten, welche der praktischen Ausführung seiner Methode im Wege standen. Bei Anwendung der drei ersten Metalle wurden die Pflanzen durch die Härte des Metalls zu sehr gequetscht; mit Blei erhielt er zwar höchst vollkommene und scharfe Abdrücke, die sich indessen nicht auf Papier übertragen ließen, da es nicht möglich war, die Stellen der Bleiplatte, welche im Drucke weiß erscheinen sollten, frei von Schwärze zu erhalten, und da die Bleiplatte zu weich war, um viele Abdrücke zu vertragen. Kyhl starb in demselben Jahre, in welchem er seine Erfindung bekannt gemacht hatte. Seine Manuscripte und Zeichnungen wurden im Archiv der Akademie zu Kopenhagen deponirt und blieben dort zwanzig Jahre lang unberührt. Wenige Jahre nach seinem Tode wurde die Galvanoplastik, durch die seine Erfindung ins Leben getreten sein würde, entdeckt.

Dem Herrn A. v. Auer gebührt die Ehre und das Verdienst, die Idee dieser großartigen, einer gegenwärtig noch unabsehbaren Entwicklung und Anwendung fähigen Erfindung zuerst gefaßt, ihre Wichtigkeit sogleich erkannt, die erste Probe derselben in der an Vielseitigkeit alle ähnlichen Institute weit überragenden k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien angeordnet und der Erfindung allgemein Bahn gebrochen zu haben. Die folgenden Angaben entnehmen wir dem vortrefflichen Werke von Ettinghausen und Pokorny über die wissenschaftliche Anwendung des Naturselbstdrucks.

Schon am 14. Juni 1849 sprach der Regierungsrath A. v. Auer in Anwesenheit mehrerer Mitglieder der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften den Gedanken aus, daß man künftig in den meisten Fällen, wo es sich um Darstellung von Objecten, die schon in der Natur oder im Bereiche der Kunst, Wissenschaft und Gewerbe vorhanden sind, handelt, die freie Handzeichnung entbehrlich machen könne, indem sich mechanische Vervielfältigungen des Originals viel rascher, einfacher und sogar getreuer darstellen ließen, als es durch den geschicktesten Zeichner möglich ist.

Einige fossile Fische, welche sich v. Auer zu dem Beweise seiner Behauptung vom Herrn Custos Henckel erbat, wurden dem Factor der Galvanoplastik A. Worring übergeben und in wenigen Wochen davon die galvanischen Druckplatten und von diesen genaue Abdrücke auf Papier geliefert, welche allgemeine Bewunderung erregten.

Bald darauf veranstaltete Professor Leydolt seine ausgezeichneten Achatätzungen, von welchen er gleichfalls galvanische Druckplatten gewinnen ließ und unübertreffliche graphische Darstellungen dieser mineralischen Producte durch die Kupfer- und Buchdruckerpresse veröffentlichte.

Im Monat Mai 1852 gaben endlich mehrere gedruckte Londoner Spitzenmuster die erfolgreiche Anregung, um die Idee des Naturselbstdrucks zum völligen Durchbruch kommen zu lassen. Nachdem v. Auer in den verschiedensten Richtungen der veredelten Presse durch die Photographie, Chemitypie, Lithographie und Galvanoplastik Versuche zur Vervielfältigung derselben anstellen ließ, entschied er sich endlich auf Anrathen des Factors Worring für das Einpressen des Gegenstandes in eine weiche Masse, von welcher auf galvanischem Wege die Druckform gewonnen werden kann, als das einfachste und vollendetste Mittel der Vervielfältigung, und die wichtigste typographische Erfindung unseres Zeitalters — die Erfindung des Naturselbstdrucks war gemacht. Wesentlich gewann das Verfahren durch den glücklichen Gedanken Worring's: statt der anfangs gebrauchten Gutta-Percha für die Mehrzahl der Fälle das weiche Blei zu verwenden.

Kaum waren die ersten gelungenen Proben von Spitzenabdrücken fertig geworden, als Haidinger alsbald die Anwendbarkeit des Verfahrens auf Pflanzen erkannte. Es wurden dann sofort verschiedene Versuche angestellt, um Pflanzen durch Naturselbstdruck zu vervielfältigen.

Von nun an wurden verschiedene ganze Pflanzen, sowie einzelne Pflanzentheile meist in bunten Farben abgedruckt und lieferten mehr oder minder gelungene Resultate. Vielen Beifall fand eine Zusammenstellung von Eichenblättern, welche Leydolt veranstaltete, durch die täuschend ähnliche Form der Umrisse und die bis in das kleinste Detail naturgetreu wiedergegebene Nervation der Blätter.

Von dem Botaniker v. Heufler wurde der Naturselbstdruck zuerst auf eine neue, bisher von dem Versuche ausgeschlossene Abtheilung des Pflanzenreichs, nämlich auf die Darstellung von Kryptogamen und zwar von Algen, Flechten, Pilzen, Moosen u. s. w. angewendet. Die gelungenen Abdrücke aus allen Classen der niederen Gewächse beweisen die weitreichende Verwendbarkeit der neuen Erfindung auf die verschiedenartigsten botanischen Objecte. Sie gaben die Veranlassung zur Herausgabe einer prächtig ausgestatteten Abhandlung, welche als der erste durch Naturselbstdruck illustrirte wissenschaftliche Versuch von Interesse ist.

Tiefere Studien der fossilen Pflanzenreste aus den verschiedensten Erdperioden ließen die hohe Wichtigkeit der Nervation der Blätter für die Bestimmung solcher Reste erkennen und machten es zum unabweisbaren Bedürfniß, all die Blätter der jetzt lebenden Pflanzen bezüglich ihrer Nervationsverhältnisse zu untersuchen. Letztere sind wohl nur wegen der Unmöglichkeit, sie naturgetreu graphisch darstellen zu können, von der systematischen Botanik bisher ganz unberücksichtigt geblieben. Der Naturselbstdruck bot nun die erwünschte Gelegenheit, die mannigfaltigen Nervationsformen zu fixiren und sie zum Gegenstand einer vergleichenden Untersuchung zu machen, welche ihre wissenschaftliche Bedeutung zunächst in Bezug auf Pflanzen-Paläontologie außer Zweifel setzen mußte. Zu diesem Ende veröffentlichte Ettinghausen zwei durch Naturselbstdruck illustrirte Abhandlungen über die Nervation der

Blätter, aus den für die Pflanzen-Paläontologie besonders wichtigen Familien der Euphorbiaceen und Papilionaceen.

Das Verfahren, welches bei Darstellung dieser Tafeln benutzt wurde, bestand darin, daß die sorgfältig präparirten Pflanzen zwischen einer polirten Stahl- und einer weichen Bleiplatte durch zwei stählerne Walzen laufen mußten. Das Bild der Pflanze, welches dann im Blei vertieft erschien, wurde auf galvanischem Wege copirt und von diesem Niederschlage ein zweites Bild genommen. Man hatte dann dasselbe Bild der Pflanze, welches sich auf der Bleiplatte befand, in Kupfer übertragen und konnte von dieser Platte dann in der Kupferdruckpresse Abzüge machen. So weitläufig dieses Verfahren auch erscheint, so ist es in Wirklichkeit doch einfach und kann sehr rasch ausgeführt werden. Der beste Beweis hierfür ist, daß die 800 Großfoliotafeln für das Werk von Ettinghausen und Pokorny in einem Jahre geliefert sind.

Die Erfindung wurde am 12. October 1852 v. Auer patentirt, sie wurde aber auf sein Ersuchen am 29. April 1853 zur allgemeinen Benutzung freigegeben.

Noch vor kurzer Zeit wurden die durch den Naturselbstdruck dargestellten Pflanzenabdrücke gewöhnlich in ihren natürlichen Farben abgedruckt. Dieses konnte um so leichter geschehen, da man die Farben ohne Schwierigkeit mit einem Pinsel in die Vertiefungen der Kupferplatte eintragen und so ein Bild in beliebig vielen Farben mit einem Abzuge auf Papier bringen konnte. Die Feinheit der Zeichnung litt aber sehr darunter, indem viele der Farben die unendlich feinen Theilchen völlig verdeckten. Dieses wurde daher aufgegeben. Nach vielen Versuchen mit den mannigfaltigsten Compositionen entschied man sich endlich für eine leichte Sepiafarbe.

Wir haben so lange bei diesem Gegenstande verweilt, weil es uns wichtig schien, die Vorzüge dieser neuen Kunst, welche noch nicht eine hinreichende Verbreitung gefunden hat, möglichst hervorzuheben, dann aber auch, um den Namen derer, welche das Verdienst der Erfindung haben, die ihnen gebührende Anerkennung zu erweisen, namentlich da eine andere Nation ihnen ihren wohlverdienten Ruhm entreißen möchte.

Dr. Fergusson Franson in Sheffield beansprucht nämlich nach einem Vortrage, welchen er im Jahre 1851 hielt, die Erfindung für sich und behauptet, schon seit 1847 damit beschäftigt gewesen zu sein. Sicher ist aber, daß v. Auer schon 1849, also zwei Jahre vor Franson's erstem Auftreten, die Resultate seiner Versuche der Akademie vorgelegt hat.

Das erste Werk, welches in England mit Anwendung des Naturselbstdrucks veröffentlicht ward, ist Lindley's Ferns of Great Britain and Ireland und erschien bei Bradbury & Evans.

Wir haben jetzt nur noch einen interessanten Zweig der Galvanoplastik zu betrachten, nämlich das

Copiren der Daguerreotypbilder. Man könnte fast sagen, daß dieses an Feinheit selbst noch sogar den Naturselbstdruck überträfe. Das Verfahren ist höchst einfach und von Gore folgendermaßen beschrieben. Man löthe einen Kupferdraht an eine Ecke des Bildes, bedecke dann die Rückseite mit irgend einem Firniß und lasse ihn trocknen. Das so vorgerichtete Bild wird dann in eine Kupfervitriollösung, welche unmittelbar vorher filtrirt war, gebracht, der Draht mit einem oder zwei Elementen der Smee'schen Batterie verbunden und dann das Ganze wohl bedeckt, um es vor Staub zu schützen. Nach 24 bis 48 Stunden wird der Niederschlag hinreichend stark sein; man nimmt die Platte dann heraus, spült sie mit Wasser rein ab, trocknet zwischen zwei Tüchern und trennt die beiden Platten, indem man den Rand des Kupfers, welcher gewöhnlich über die andere Platte wächst, abfeilt und dann beide auseinander nimmt. Wenn der Proceß gut geleitet war und die Originalplatte ein gutes deutliches Bild hatte, so erhält man eine vollkommen scharfe Copie. Das Original wird selbst durch mehrere Copien nicht beschädigt, sobald es richtig dargestellt war. Bei einer sehr allmäligen Ablagerung bemerkte Gore manchmal, daß das Bild sogar an der Außenseite der Kupferplatte sichtbar sei, selbst wenn diese schon die Dicke eines starken Kartenblattes erreicht hatte: ein Beweis, wie gleichmäßig und schön die Ablagerung des Kupfers ist, da das Bild doch nur dann erscheinen konnte, wenn die kleinen Erhabenheiten der Silberplatte selbst bis auf die Rückseite der Kupferplatte durchdrangen.

Stohmann.

Gerberei.

Gerberei. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß thierische Haut im frischen Zustande wegen ihres Gehalts an leimgebenden Substanzen sehr zur Fäulniß geneigt ist und in kurzer Zeit zerstört wird, daß sie dagegen beim Trocknen diese Eigenschaft verliert. Vollständiges Austrocknen der Thierhaut würde demnach ausreichen, sie haltbar zu machen; allein diese eine Eigenschaft genügt zu ihrer Verwendung nicht; sie muß neben der Haltbarkeit einen bestimmten Grad von Geschmeidigkeit und Biegsamkeit besitzen, und gerade diese verliert sie beim Trocknen, sie wird hart, ist dann sehr zur Abnutzung durch Reiben geneigt und für die meisten Zwecke nicht anwendbar, zu denen man dauerhafte und biegsame Thierhäute schon seit den ältesten Zeiten verwendet. Man trocknet daher thierische Häute nicht aus, sondern behandelt sie mit verschiedenen Stoffen, Gerbstoffen, welche sie in eine

dauerhafte, unverwesliche, für Wasser schwer durchdringliche, zugleich weiche und geschmeidige Substanz verwandeln, nennt die dazu ausgeführte Operation das **Gerben** und das Product des Gerbens **Leder**. Thierhaut erlangt durch das Gerben die Eigenschaft, nach dem Trocknen keine steife hornartige Masse, sondern ein deutlich fasriges, nicht durchscheinendes, mehr oder weniger geschmeidiges Gewebe zu bilden, oder sich doch leicht auf mechanischem Wege in ein solches umwandeln zu lassen. Jede Haut, welche diesen Anforderungen entspricht, ist **gar**, gleichviel, ob sie durch dieses oder jenes Gerbmittel diese Eigenschaft erlangt hat.

Mehr als durch die Beschaffenheit der Häute wird Farbe, Festigkeit, Biegsamkeit und Schwere des Leders durch die Methoden bedingt, welche beim Gerben befolgt werden und sich hauptsächlich durch die Anwendung verschiedener Gerbmaterialien von einander unterscheiden. Im Wesentlichen läßt sich die Gerberei eintheilen in:

Loh- oder Rothgerberei, das wichtigste Gerbverfahren, das auf der Einwirkung von Gerbstoff oder Gerbstoff enthaltenden Materialien auf starke und schwache Häute beruht und zur Anfertigung von **Sohlleder, Schmal- oder Fahlleder, Saffian, Corduan** u. s. w. angewendet wird.

Weißgerberei, welche schwere und leichte Felle mit basischen Thonerdesalzen, Kochsalz u. s. w. behandelt und **weißgares Leder** liefert.

Sämischgerberei, die auf der Einwirkung von Fetten auf die von ihnen durchdrungene Haut beruht und **Sämischleder** oder **Waschleder** giebt.

Alle diese Gerbmethoden sind lange neben einander befolgt; sie sind mit dem steigenden Verbrauch des Leders für die mannigfachsten Zwecke zwar mehrfach verbessert worden, aber doch läßt sich behaupten, daß unter allen industriellen Zweigen, welche die nothwendigsten Lebensbedürfnisse produciren und daher im größten Umfange betrieben werden, die Gerberei am wenigsten wissenschaftlich erforscht, am wenigsten in ihren Principien erkannt worden ist. Auf rein empirische Kenntniß gegründet, aus der Praxis des Handwerksbetriebes hervorgegangen, haben auf ihre Hebung und Vervollkommnung die Fortschritte der Naturwissenschaften, der Mechanik kaum nennenswerthe Einflüsse gehabt; sie hat sich nicht auf wissenschaftliche Entdeckungen gestützt rationell, sondern empirisch entwickelt, sie ist vorwiegend praktisch betrieben und nur selten ist eine wissenschaftliche Erklärung über ihr Verfahren, über ihre Producte gegeben worden. Mehr als andere Industriezweige stützt sich die Gerberei auf praktische Erfahrung.

Aber gerade weil sich wissenschaftliche Forschung so wenig auf die Gerberei erstreckt hat, weil sie sich zu allen Zeiten durch Mittheilungen praktischer Erfahrungen von Volk zu Volk, von einem Zeitalter zum anderen verbreitet hat, weiß man kaum etwas Bestimmtes über ihren Ursprung, ihre Entwicklung. Doch ist sie unzweifelhaft einer der ältesten Industriezweige. Man darf wohl annehmen, daß Zubereitung und Benutzung der Thierhäute aus der ersten Zeit, wo Menschen sich bekleideten, herstammt, denn es war durch die Nothwendigkeit geboten, daß unsere ältesten Vorfahren die leicht der Fäulniß unterliegenden Felle ihrer erlegten Thiere der Einwirkung fäulnißwidriger Stoffe unterwarfen, bevor sie dieselben zur Anfertigung ihrer Kleider, zum Schutz ihrer Wohnungen, zum Ausfüttern ihrer Kähne, zur Vervollständigung ihrer Waffen verwenden konnten. Alle Völker, selbst die rohesten Naturvölker, bedienten sich der Thierhäute zu ihrer Kleidung, Wohnung und selbst zum Zeichen ihrer kriegerischen Würde, ihrer Herrschaft über einen Volksstamm, schmückten sich die Anführer mit Löwen- und Tigerfellen. Unter diesen Umständen muß man annehmen, daß schon die ältesten Völker Methoden zur Conservirung von Fellen kannten und anwendeten, aber es ist gänzlich unbekannt, welches Verfahren sie dabei beobachteten; man weiß nur, daß sie unsere Gerbmethoden nicht kannten, jedenfalls unsere Gerbstoffe nicht anwendeten. Es finden sich zwar in den ältesten Schriften Nachrichten, daß z. B. die Juden und ihre Zeitgenossen lange vor Beginn christlicher Zeitrechnung Gürtel trugen, Schläuche verfertigten, daß sie Ochsenhäute zu Gefäßen und Hausgeräth benutzten, aber nirgends ist ihrer Gerbmethoden erwähnt, um so auffallender, da gerade die Juden es waren, welche mit dem Beginn christlicher Zeitrechnung, also zu einer Zeit fast ausschließlich den Handel mit gegerbten Fellen betrieben, aus welcher uns auch über einige technische Gewerbe nothdürftige Nachrichten aufbewahrt sind. Von den Juden erhielten die Römer das Leder, das sie lange bevor sie selbst seine Bereitung kannten, zu Riemen, Gürteln, Kleidungsstücken benutzten.

Der fortwährend steigende Verbrauch des Leders hatte eine rasche Vermehrung der Gerbereien zur Folge; im Mittelalter wurde bereits bei allen civilisirten Völkern Gerberei betrieben, und wenn man auch aus dieser Zeit nur wenig über die Art und Weise ihrer Gerbung und über die angewendeten Gerbstoffe weiß, so deuten doch manche heutige Bezeichnungen darauf hin, daß sie einen vorwiegend landschaftlichen Charakter, eine nationale Ausprägung angenommen hatte, verschieden betrieben wurde, je nachdem ein Land diesen oder jenen Gerbstoff, diese oder jene Häute vorzugsweise erzeugte oder seine Bewohner das Leder zu verschiedenen Zwecken, also auch mit verschiedenen Eigenschaften begabt, verwendeten. Noch jetzt spricht man von russischen Juften, spanischem und ungarischem Leder; ihre Bereitung wurde durch das Vorkommen der dazu nöthigen Materialien in bestimmten Ländern begünstigt, ja sie war dadurch ebenso bedingt, wie sich das Gerben mit Gallápfeln als Gerbmethode des Orients, das Gerben mit Eichenlohe als die des Occidents, das Gerben mit Alaun als die der Saracenen heranbildete. Gewiß haben alle Gerbmethoden ursprünglich wohl ähnliche Grundlagen wie die Sämischgerberei, welche in ihrer rohen Gestaltung die Gerbung war, die der jagende Indianer und der Viehzüchter mit dem Gehirn oder Fett des getödteten Thieres bewerkstelligte, die noch jetzt von südamerikanischen wilden Stämmen in dieser Weise betrieben wird.

Bis zu einem gewissen Grade hat jetzt die Gerberei diesen nationalen Charakter verloren; man treibt Loh-, Weiß- und Sämischgerberei in den verschieden-

sten Ländern, wenngleich auch die eine oder andere je nach Umständen vorzugsweise. Der sich immer mehr ausdehnende Betrieb der Gerbereien hat überall die Anlagen oft großer Gerbereien zur Folge gehabt, die, an den Ufern von Flüssen und Bächen gelegen, nicht selten ganzen Gegenden das Wasser entziehen oder dieses ungenießbar machen.

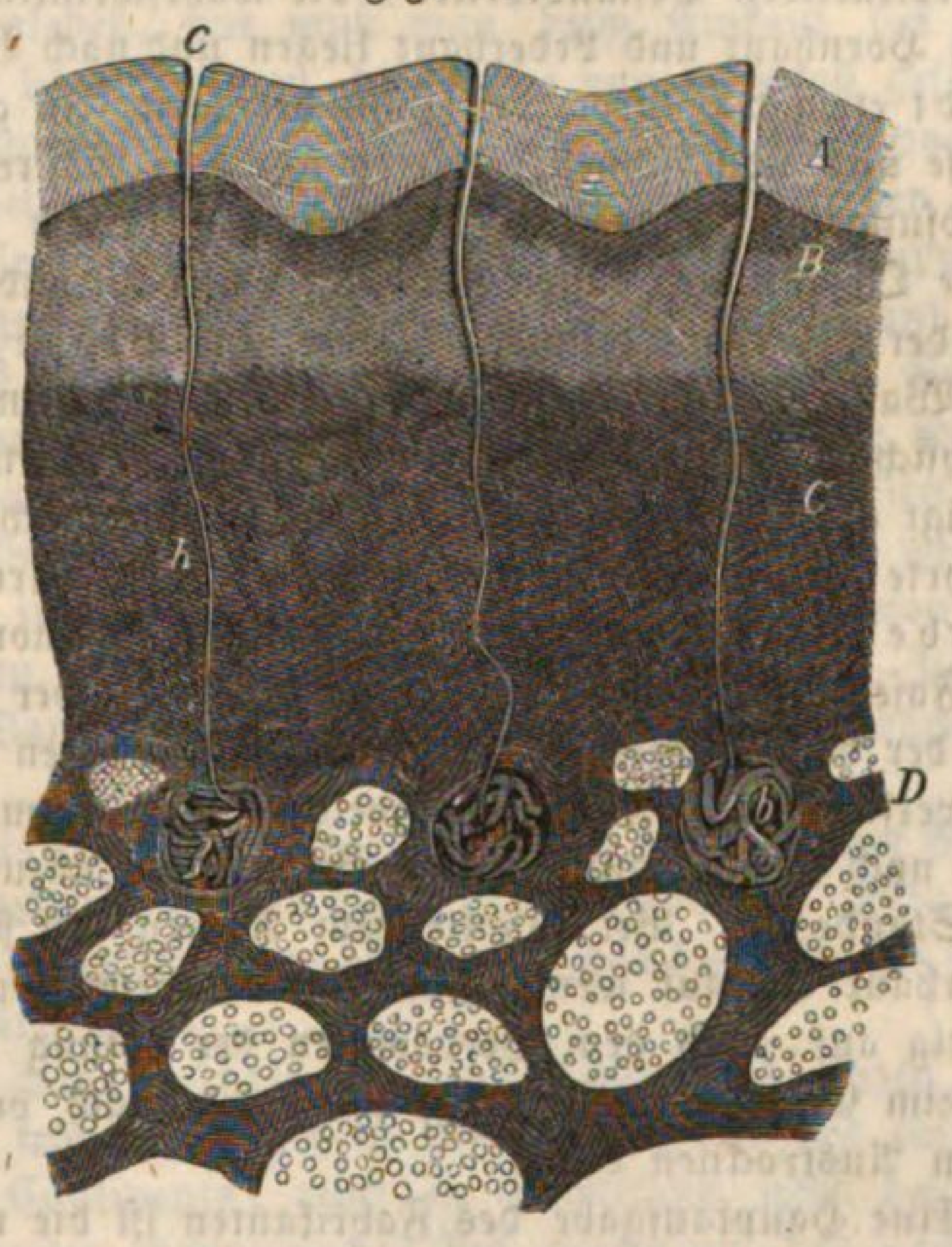
Seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts ist die Gerberei vielfach verbessert worden; man lernte neue, wohlfeilere Gerbmittel und ihre vortheilhafteste Verwendung kennen, erkannte durch Untersuchungen von Deyeux, Séguin, Macbride, Proust, Davy, Knapp u. A. die Principien der Gerbung und deutete zahlreiche Erscheinungen des Gerbprocesses richtig. Schon vor der französischen Revolution hatte die Bereitung des Fahlleders Fortschritte gemacht; aber die folgenden Ereignisse führten wieder zu Rückschritten, denn die Kriegsherrschaft, der ganz Europa unterworfen wurde, machte viele Bedürfnisse an Leder nothwendig und verlangte von den Gerbereien Anstrengungen, welche nur nachtheilig auf ihre Fabrikate einwirkten. Erst 1815 kehrte die Lederindustrie in ihren Normalzustand zurück, ging aber so rasch auf dem nur gezwungen verlassenen Wege fort, daß man schon nach wenigen Jahren wesentliche Fortschritte der Gerberei bemerkte, die sie bis jetzt zu steigern gewußt hat. Die Fabrikation von Saffian und Chagrinleder, aus dem Orient nach Frankreich eingeführt und zuerst im Jahre 1797 zu Choisy versucht, nahm, durch steigenden Verbrauch ermuthigt, bald großen Aufschwung und hat sich seit 1801 in Frankreich und Deutschland fortwährend vermehrt. Die zuerst in Frankreich mit Erfolg betriebene Verfertigung des Lackirleders wurde bald auch in Deutschland ausgeführt und das deutsche Fabrikat konnte, wie noch jetzt, mit dem französischen concurriren. Das Weißgerben von Ziegen-, Lamm- und Schaffellen, das anfänglich ein besonderer Industriezweig für die französische Stadt Annonay und ihre Umgebungen war und es zum Theil noch ist, wurde bald in anderen Gegenden Frankreichs und Deutschlands mit Erfolg versucht und ist jetzt so vervollkommnet, daß deutsche Glacéleder sehr gesucht sind; ohne Zweifel wird es gelingen, die Weißgerberei noch weiter zu vervollkommnen, indem steigender Luxus den Erfolg sichert. Ein Gleiches läßt sich nicht von der Sämischgerberei, der Fabrikation von Schweinsleder und Pergament annehmen; sie scheinen in ihrer Production stehen geblieben zu sein, wozu man den Grund wohl darin suchen muß, daß anstatt Sämischleder Filztuch, statt Pergament Papier gebraucht wird, und doch wäre es wünschenswerth, wenn man die Producte dieser Fabrikation zu verbessern strebte, da sie sicher noch dereinst in der sich überall erweiternden Industrie eine Rolle spielen dürften.

Beobachtungen der letzten funfzig Jahre haben gelehrt, daß Fortschritte in der Gerberei hauptsächlich angebahnt werden, wenn die Resultate der Naturforschung und die Lehren der Mechanik auf sie richtig angewendet werden; aber eine richtige Anwendung derselben auf die Gerberei ist nur möglich, wenn der Fabrikant außer dem praktischen Betriebe seines Verfahrens auch die Eigenschaften und das gegenseitige Verhalten seiner Rohmaterialien kennt. Es ist daher in einer theoretischen Bearbeitung der Gerberei unerläßlich, die Haut, die Gerbmaterialien und das Leder zu charakterisiren, bevor die praktische Ausführung des Gerbens angeführt wird.

Die Haut der Thiere. Sie besteht aus mehreren leicht zu unterscheidenden Schichten, deren Beschaffenheit für die Eigenschaften des daraus darzustellenden Leders von Bedeutung ist. Die obere, nach außen gekehrte Schicht der Thierhaut heißt Oberhaut, Cuticula oder Epidermis, die darunter folgende Lederhaut, Corium, und die darunter liegende Unterhaut. Einen Querschnitt der Haut zeigt Fig. 715.

Die Oberhaut zeigt wiederum zwei Schichten. Die äußere oder Hornschicht A besteht aus vertrockneten, plattgedrückten, dünnen, hornartigen Zellen, ist völlig abgestorben und schuppt sich fortwährend ab. Darunter liegt als zweite Schicht die Schleimschicht, der Malphigische Schleim B, welche die Hornschicht stets erneuet, aus vollen kernhaltigen Zellen besteht, die sich gegen die Hornschicht zu immer mehr abplatten und ihrerseits sich durch Vermittlung von in der darunter liegenden Lederhaut befindlichen Gefäßen erneuern.

Fig. 715.



Die Lederhaut C besteht aus in Bündeln vereinigten Bindegewebsfasern, die sich gegenseitig vielfach kreuzen, durch Gabelung vielfach verästelt sind, auf der Hautoberfläche ziemlich parallel laufen, mit mehr oder weniger Flüssigkeit gefüllt, die Geschmeidigkeit und Feuchtigkeit der Haut unterhalten und die sorgfältig gereinigte Lederhaut als ein milchweißes, höchst weiches, geschmeidiges Gewebe erscheinen lassen. Sie läßt sich wieder in intermediäre und eigentliche Lederhaut eintheilen; erstere liegt der Schleimschicht zunächst, ist sehr dicht, schließt Nervenschlingen, Gefühlswärzchen ein, die in die Schleimschicht der Oberhaut hineinragen, und enthält Capillargefäße; letztere liegt darunter und unter dieser

die Unterhaut D, welche aus sehr lockerem Zellgewebe besteht, das den Uebergang zu den an der Haut befestigten Muskelfasern und Fettgeweben bildet und Fettzellen a sowie Schweißdrüsen b einschließt; sie bildet die Fleisch- oder Aasseite der Haut.

Alle diese Hautschichten werden von Canälen h durchsetzt, welche Absonderungen aus den Schweißdrüsen b über die Oberhaut hinausführen; die Hornschicht der Oberhaut zeigt außerdem an verschiedenen Stellen Gebilde, wie Haare, Borsten, Wolle; diese stehen jedoch nicht auf derselben, sondern in kleinen, engen, unten etwas erweiterten Einstülpungen der Oberhaut, den Haarsäckchen, die bis in die Lederhaut hinabreichen. Auf dem Grunde dieser sackartigen Vertiefungen ist das dort etwas verdickte Haar, die Haarzwiebel, befestigt und im oberen Theile des Haarsäckchens münden kleine Fettdrüsen, welche das Haar mit einer schützenden Fettschicht überziehen. Die Malpighische Schleimschicht bekleidet den Boden der Haarsäckchen, ihre Wandungen bestehen aber aus flachen abgestorbenen Oberhautzellen, die nur in anderer Form auch das Haar selbst bilden.

Wenn Thierhäute mit Wasser wiederholt übergossen werden oder längere Zeit im Wasser liegen, so löst sich die Oberhaut leicht von der Lederhaut, jedoch nicht in Folge einer Lösung von Zellgewebssubstanz, sondern von extractiven Bestandtheilen, die wahrscheinlich zwischen Hornhaut und Lederhaut liegen und nach Weinholdt etwa 8,5 Proc. der Haut betragen. In gleicher Weise und noch schneller wirken schwache Säuren, Alkalilösungen, die meisten Salzlösungen; durch mechanische Operationen lassen sich dann Oberhaut und Haare von der Lederhaut trennen; letztere, die Blöße, bleibt mit Wasser getränkt aufgequollen zurück, erscheint halbdurchsichtig, nach vorsichtigem Trocknen hornartig und beträgt etwa 33 Proc. der rohen Haut; ihre nach außen gekehrte Seite wird nach Entfernung der Hornschicht Narbe genannt und zeigt hinsichtlich der Anordnung der Faserbündel, der Größe und Häufigkeit der Poren und der vom Ausziehen der Haare entstandenen Lücken ein verschiedenes Aussehen, welches man beim Leder auch noch durch mannigfaltige Behandlung abzuändern im Stande ist. Bei anhaltendem Kochen löst sich die Lederhaut bis auf wenig Fett und Nervenfasern vollständig auf; nach dem Verdampfen der Lösung gesteht sie beim Erkalten gallertartig und giebt nach vollständigem Austrocknen Leim.

Eine Hauptaufgabe des Fabrikanten ist die richtige Auswahl der Häute; ihre Größe, Dicke und Festigkeit, welche über ihren Werth zur Darstellung eines bestimmten Leders, sowie über das Verfahren ihrer Gerbung entscheiden, sind nach der sie liefernden Thiergattung, selbst nach Art jedes Individuums verschieden. Keineswegs können alle Häute einem gleichen Gerbprocesse unterworfen werden; dicke Häute müssen den vorbereitenden und den Gerbungsprocessen länger als dünne unterworfen werden, feste Häute in concentrirtere Lösung der Gerbstoffe gebracht werden, als schwächere und lockere, kurz es müssen sich in jeder Weise die Gerbmethoden den Eigenschaften der Häute anpassen, für ein bestimmtes Gerbverfahren nur möglichst gleichmäßige Eigenschaften besitzende Häute ausgewählt werden.

Fast alle zur Gerberei angewendeten Häute werden von vierfüßigen Thieren geliefert, die entweder in wildem Zustande massenweise vorkommen und schon zur Verhütung des Schadens getödtet werden müssen, den sie unter anderen Thierclassen oder an Pflanzen anrichten, oder die sich haben zähmen lassen, Hausthiere geworden sind und in großer Menge gezüchtet werden, deren Fleisch als Nahrungsmittel dient, oder deren Kräfte zu verschiedenen Arbeiten Verwendung finden. Hauptsächlich erstreckt sich die Gerberei auf Häute von Ochsen, Kühen, Kälbern, Schafen, Ziegen, Pferden, seltener auch auf Wildhäute, da diese häufiger ohne vorhergehende Enthaarung zu Pelzwerk benutzt werden und, wenngleich sie ein vorzügliches Leder liefern, doch dieses zu theuer ist. Man unterscheidet im Handel Rohhäute und Felle, jedoch ist diese Bezeichnung nicht scharf begrenzt, da sie nur nach Größe und Dicke des Materials gewählt wird. Man spricht von Ochsen-, Kuh-, Büffel-, Roßhäuten, dagegen von Schaf-, Ziegen-, Seehunds-, Hirsch-, Hundefellen. Um Anhaltspunkte bei der Auswahl der Häute und Felle zu haben, muß man im Allgemeinen daran festhalten, keine dünnen, schlottrigen, welken und weichen Häute zu kaufen, da diese ein weniger werthvolles Leder geben als solche, welche die entgegengesetzten Eigenschaften besitzen, keine Häute kranker und gefallener Thiere auszuwählen, die nie so brauchbar, als die gesunder und geschlachteter oder erjagter Thiere sind, und sich erinnern, daß der Werth der Häute nicht nur von der Race der Thiere, sondern auch von ihrem Alter, ihrer Nahrung und Pflege abhängig ist. Thatsächlich liefern starke große Ochsen Häute, welche ein stärkeres und schwereres Leder als Häute von Stieren und Kühen, besonders wenn letztere alt waren oder öfter gekalbt haben, geben; Stierhäute sind gröber, rauher, am Rücken dünner als Ochsen- und Rinderhäute, dagegen dicker als diese in der Narben- und Bauchgegend u. s. w. — Die hauptsächlichsten zur Lederfabrikation dienenden Häute sind folgende:

Ochsen-, Kuh- und Büffelhäute. Sie kommen frisch, gesalzen und getrocknet an den Markt. Frische Ochsenhäute können nur aus den Schlächtereien der nächsten Umgebung zum Verkauf kommen und ihre Menge ist daher klein gegen diejenige, welche gesalzen und getrocknet aus Ost- und Westindien, vom Cap, besonders aber aus Südamerika über Buenos-Ayres und Montevideo zu uns gebracht werden; dort werden sie von in den Pampas und Llanos in Heerden lebenden Büffeln gewonnen und ihr Werth erhöhet sich um so mehr, je nördlicher in gemäßigterem Klima die Thiere gelebt hatten. Da frische einheimische Häute weniger Vorbereitung zum Gerben bedürfen als getrocknete, so bezahlt man jene verhältnißmäßig theurer als diese und berechnet gewöhnlich beim Einkauf nicht allzu genau, daß zur Gewinnung von 100 Pfd. Leder 185 Pfd. frische Ochsenhäute, oder 150 Pfd. gesalzene, oder 75 Pfd. trockne gehören. Leder aus Ochsenhäuten findet hauptsächlich Verwendung zu Schuhsohlen, Gürteln, Riemen, Zuggeschirren, Koffer- und Wagenbekleidungen und nach vorhergegangenem Bleichen zu

Sätteln, Damenschuhen, u. s. w. Aehnliches gilt von Kuhhäuten.

Pferde-, Esel- und Maulthierhäute. Erstere stehen hinsichtlich ihrer Dicke und Festigkeit den Ochsenhäuten weit nach, besonders wenn sie von einheimischen Pferden stammen, die selten so jung und kräftig getödtet werden, wie die eingefangenen wilden Pferde der südamerikanischen Prärien. Von Häuten der letzteren werden allein nach England jährlich 190000 bis 200000 Stück gebracht; das daraus gefertigte Leder wird als Sohlleder, als Schuh- und Stiefeloberleder, hauptsächlich zu Corduan oder zu Leder verarbeitet, das zu Verzierungen, Blumen, Einfassungen dient und zu diesem Zweck durch besondere Maschinen gespalten wird. Pferdehäute werden auch zu Weiß- und Sämischleder verarbeitet und dieses zu Schurzfellen, Riemen, Peitschen, Zäumen, Sätteln benutzt. In gleicher Weise und zu ähnlichen Zwecken werden Esel- und Maulthierhäute verarbeitet und das daraus gefertigte Leder, Chagrin, ist sehr gesucht.

Kalbfelle. Sie kommen in sehr bedeutender Menge in den Handel und liefern ein Leder, das ein vorzügliches Oberleder für Schuhe und Stiefel ist und in seinen geringeren Sorten noch zu Buchbinderarbeiten und Handschuhen benutzt wird. Sie werden von einheimischen Kälbern frisch auf den Markt gebracht, aber auch von Ostindien und Südamerika importirt; die ostindischen sind in der Regel getrocknet, seltener gesalzen, die südamerikanischen stets gesalzen; ebenso liefern Rußland über Petersburg und die nördlichen deutschen Länder eine große Menge der in Deutschland und Frankreich verbrauchten Kalbfelle, bei deren Ankauf man darauf zu sehen hat, daß sie von höchstens fünf bis sechs Monate alten Kälbern stammen, denn nur solche geben ein so ausgezeichnetes Leder, wie es das seiner Schönheit wegen berühmte französische Kalbleder ist.

Schaf- und Lammfelle. Sie werden theils frisch, theils getrocknet und schon mehr oder weniger präparirt in den Handel gebracht. Die Haupthandelsplätze für rohe Schaffelle sind in England Vermondsey, Leeds und Manchester; sie werden von hier nach den verschiedensten Theilen Deutschlands, Süd- und Nordamerikas exportirt, ebenso eine besonders geschätzte Sorte Schaffelle von einer ausgezeichneten Schafspecies von Kleinasien nach England und ebenso nach Frankreich gebracht und namentlich in Frankreich wegen seiner ausgedehnten Glacéhandschuhfabrikation in sehr großer Menge verbraucht. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß gerade diejenigen Schafe, welche eine feine Wolle liefern, keine guten Felle geben; je feiner die Wolle, desto geringer ist der Werth der Felle und beim Ankauf der letzteren hat man wohl zu beachten, daß sie an Dicke und dadurch an Güte beträchtlich im Verlauf weniger Tage nach dem Scheeren zunehmen. Anwendung findet Schafleder zu Handschuhen, Schuhen, Pantoffeln, Futterleder an Kleidern, Hüten u. s. w.; oft werden die Schaffelle mit der Wolle gegerbt und dann dienen sie zu Decken, Kleidern, Stiefeln, Fußsäcken, oder sie werden durch Weiß- und Sämischgerberei zu einem brauchbaren Leder für Taschen, Pantoffeln, Hüte, Mützen, Buchbinder- und Galanteriearbeiten verarbeitet. Lammfelle geben ein vorzügliches Handschuhleder, weil sie eine feine Narbe bei gleichmäßiger Farbe besonders dann besitzen, wenn sie von neugeborenen bis höchstens einen Monat alten Lämmern gewonnen werden. Die Felle älterer Lämmer besitzen diese geschätzten Eigenschaften in viel geringerem Grade, und daher werden in Italien und Südfrankreich nur einen Monat alte Lämmer ihrer Felle wegen getödtet und diese nicht nur dort zu Leder verarbeitet, sondern sogar noch exportirt; England erhält von dort jährlich allein 1400000 solcher Lammfelle.

Ziegenfelle. In geringer Menge von einheimischen Thieren frisch in den Handel gebracht, werden sie hauptsächlich getrocknet viel aus der Schweiz, den Rheinlanden, von Magador, dem Cap und Ostindien versandt; sie liefern ein feines und dauerhaftes Leder und besonders sind schweizer Ziegenfelle sehr begehrt, da sie eine vorzüglich glatte feine Narbe besitzen und sich deshalb leicht und gleichmäßig färben lassen. Ziegenfelle vom Cap, ebenso die auf amerikanischen Märkten vorkommenden Tampico-Ziegenfelle von Mexico zeichnen sich vor anderen vortheilhaft durch ihre Größe, Festigkeit und Dicke aus und übertreffen hierin die ostindischen Ziegenfelle. Das überhaupt aus Ziegenfellen gefertigte Leder steht hinsichtlich seiner feinen Textur weit höher als Schafleder und gleicht dem geschätzten Gemsenleder, nur muß man beim Einkauf der Felle immer berücksichtigen, daß solche von im Stall gefütterten Ziegen ein besseres Leder geben, als solche von auf die Weide gegangenen. Durchschnittlich werden jährlich allein in England 100000 Ziegenfelle importirt, nicht geringere Mengen in Frankreich, Deutschland; das daraus gefertigte Leder dient als Maroquin, Saffian zu feinen Lederarbeiten; Magador-Ziegenfelle werden zu einer Art schwarzem Maroquinleder verarbeitet, das auch spanisches Leder oder Corduan heißt, weil es zuerst in Spanien, besonders in Cordova von den Mauern bereitet sein soll. Man fertigt aus Ziegenleder Damenschuhe, Tapezierarbeiten, Buchbinderarbeiten u. dgl.

Hirschfelle. Sie werden in beträchtlicher Menge in Nordamerika zu einem sehr beliebten, festen und feinen Handschuhleder verwendet, das die Güte des Gemsenleders besitzt.

Schweinsfelle. In Deutschland selten, dagegen früher häufiger in anderen Ländern des europäischen Continents, auch in Schottland wird dem geschlachteten Schweine das Fell abgezogen, das nach dem Gerben ein sehr poröses leichtes, aber nichts desto weniger ein zähes, festes und dauerhaftes Leder giebt; es eignet sich zu Sattlerarbeiten, besonders zu Sätteln und wurde in früheren Zeiten mehr als jetzt zu Büchereinbänden verwendet.

Meerschweinsfelle. Werden von weißen Meerschweinen stammend in Canada gegerbt, geben ein festes, derbes, dabei weiches und schön glänzendes Leder.

Seehunds- oder Robbenfelle. Der Robbenfang an den nordamerikanischen Ufern, besonders an den Küsten Neufundlands, im arktischen Meere, sowie an den norwegischen Küsten, liefert eine große Menge leichter, aber doch fester Seehundsfelle, die größtentheils

mit den Haaren gegerbt und als solche verbraucht, vielfach aber auch zu Leder verarbeitet werden und bei richtigem Gerbverfahren im Verhältniß ihrer Schwere ein festeres Leder geben, als irgend welche andere Felle. Seehundsleder dient zu Schurzfellen, Mützen, Damenschuhen, Morgenschuhen; das festeste zu Reit- und Jagdstiefeln, Reisetaschen, Riemen u. a.

Von anderen Fellen, die gerade nicht Handelswaare sind, sondern nur bei zufälligem Vorkommen zu Leder verarbeitet werden und dieses für besondere Zwecke sehr brauchbar liefern, sind hervorzuheben: Nilpferdhäute, von denen jährlich etwa 100 Stück von Südafrika zu uns kommen, geben mit Eichenrinde gegerbt ein dickes, festes Leder, das zu Apparaten für Baumwollenwäschen und Bleichen sehr gesucht wird; Hunde- und Katzenfelle; Gemsenfelle, die ein ausgezeichnet feines, für Handschuhe sehr gesuchtes Leder liefern; Wildschweinshäute u. a.

Die Gerbmaterialien. Hierzu kann man alle diejenigen Substanzen rechnen, welche die Neigung der Haut zur Fäulniß so viel nur immer möglich aufheben und der Haut die Eigenschaft geben, nach dem Trocknen keine steife hornartige Masse, sondern ein deutlich faseriges, nicht durchscheinendes, geschmeidiges Gewebe zu bilden. Zunächst besitzen diese Eigenschaft viele Substanzen vegetabilischen Ursprungs. Eine große Anzahl Pflanzen liefern theils in allen ihren Theilen, theils vorzugsweise in ihren Wurzeln, Rinden, Blättern, Blüthen, Früchten oder ihren Säften und Auswüchsen das Gerbmaterial zur Lederbereitung, und so verschieden alle diese Stoffe hinsichtlich ihrer Abstammung und sonstigen Eigenschaften sein mögen, so gleichen sie einander doch darin, daß sie alle in verschiedener Menge einen Stoff besitzen, der nicht allein Haut in Leder umzuwandeln vermag, sondern auch dadurch charakterisirt ist, daß er saure Eigenschaften besitzt, herbe, zusammenziehend schmeckt, meistens in Leimlösungen einen gelatinösen, in Eisenoxydsalzlösungen einen grünen oder blauen Niederschlag erzeugt. Dieser gemeinschaftliche Bestandtheil der vegetabilischen Gerbmaterialien ist Gerbstoff, seiner sauren Eigenschaften wegen auch Gerbsäure genannt. Speciell nennt man Gerbstoff, Gerbsäure oder Tannin den am besten untersuchten Gerbstoff der Galläpfel, dessen Darstellung, Eigenschaften und Zersetzungen bereits Bd. II. S. 660 beschrieben worden sind, während man den Gerbstoff anderer Vegetabilien nach seiner Abstammung, z. B. Catechugerbsäure, Moringerbsäure u. s. f. bezeichnet. Mit Recht unterscheidet man schon dem Namen nach die Gerbstoffe der verschiedenen gerbstoffhaltigen Pflanzen; denn wenn auch bisher nur wenige von ihnen rein dargestellt werden konnten und sie sich in den meisten Reactionen gleichen, so lassen sie sich doch nicht für identisch ansehen. Es ist wahrscheinlich und für Gerbstoffe der verschiedensten Abstammung bereits erwiesen, daß, wie der Galläpfelgerbstoff durch Säuren unter Wasseraufnahme sich in eine neue Säure, die Gallussäure (Bd. II. S. 663), und Zucker umsetzt, sie sich ebenfalls unter gleichen Umständen in neue Säuren und Zucker spalten, daß sie alle Zuckerverbindungen oder Glucoside sind; so wie nach allen bisherigen Untersuchungen die chemische Zusammensetzung der rein abgeschiedenen Gerbstoffe eine verschiedene ist, so ist auch die bei dieser Umsetzung entstehende neue Säure verschieden, aber der Gallussäure analog constituirt, der zugleich sich bildende Zucker aber stets derselbe. Alle Gerbstoffe bilden daher eine Gruppe von Körpern, die im Wesentlichen gleiche Eigenschaften haben, analoge Zersetzungen erleiden und ähnliche Verbindungen bilden, aber dennoch unter einander nicht identisch sind.

Gerbstoff bedingt den Werth unserer vegetabilischen Gerbmaterialien. Es liegt an der eigenthümlichen empirischen Entwicklung der Gerberei, daß man nicht weiß, ob in den ältesten Zeiten und selbst noch im Mittelalter ähnliche oder zum Theil dieselben gerbstoffhaltigen Materialien verwendet sind, daß man bis zu Anfang dieses Jahrhunderts nur in der Praxis sich bewährt erwiesene Stoffe zur Lederbereitung anwendete, ohne ihren wichtigsten Bestandtheil auch nur dem Namen nach zu kennen; jetzt wählt man das Gerbmaterial nach seinem Gerbstoffgehalt aus und hat dabei zu berücksichtigen, daß die Pflanzen in ihren einzelnen Theilen oder in verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung sehr wechselnde Mengen davon enthalten können. Perennirende Pflanzen, die Wurzeln, Rinden, Zweige der meisten Bäume, sogar die Blätter, Fruchtkapseln und Früchte strauch- und baumartiger Gewächse enthalten besonders im ausgewachsenen Zustande Gerbstoff; seine Menge vermindert sich in der kälteren Jahreszeit, vermehrt sich wieder im Frühling; aber dennoch ist früheren Annahmen zufolge der Gerbstoff nicht lediglich ein Product des beginnenden Zersetzungsprocesses des Zellstoffs der Pflanze, seine Bildung nicht als ein eigenthümlicher Verwesungsproceß der Zellenhaut anzusehen, sondern er ist in den meisten Fällen primäres Product des Pflanzenlebens, was schon aus seinem nicht seltenen Vorkommen in den jüngsten, im ersten Stadium ihrer Entwicklung begriffenen Pflanzengebilden hervorgeht.

Aber nicht ausschließlich ist es der Gerbstoffgehalt, welcher den Werth und die Anwendbarkeit eines Gerbmaterials für Gerberei bedingt: er wird auch festgestellt durch sein Vorkommen in reichlicher Menge, seine nahe oder entfernte Bezugsquelle, seinen leichteren oder schwereren Anbau oder seine anderweitige Nutzanwendung, denn danach bestimmt sich sein Preis, der so lange eine bestimmte Grenze nicht überschreiten darf, als unsere gewöhnlichsten Gerbmaterialien nicht fehlen. Die Chemie hat Gerbstoff oft in bedeutender Menge in Pflanzentheilen aufgefunden, sie hat neue Gerbmaterialien kennen gelehrt, aber dennoch sind, den Umständen Rechnung tragend, diese Gerbmaterialien nicht alle, wenigstens nicht in größerem Maßstabe angewendet; man braucht nur diejenigen, welche möglichst viel Gerbstoff bei niedrigem Preise enthalten, oder solche, welche von geringerem Gehalt bei hohem Preise ein besonders schönes oder für bestimmte Zwecke sich eignendes Leder erzeugen. Daher kommt es denn, daß von der großen Zahl gerbstoffhaltiger Vegetabilien doch verhältnißmäßig nur wenige zur Gerberei benutzt werden. Die wichtigsten sind folgende:

Kinogummi, der eingetrocknete Saft von Ptero-

carpus erinaceus und marsupium, ist sehr reich an Gerbstoff, für ausgedehnte Verwendung aber zu theuer und auch deshalb nicht allgemein anwendbar, weil es dem Leder nebenbei eine unangenehme Farbe ertheilt.

Buteagummi, der eingetrocknete Saft von Butea frondosa *Roxb.*, wird nur im nordwestlichen Indien zum Gerben angewendet.

Catechu, das wäßrige Extract von Acacia Catechu (Bd. II. S. 645), wurde schon lange von den Indianern zum Gerben gebraucht, bevor es zu gleichem Zweck von Ostindien exportirt wurde. Bei seinem großen Gehalt an Gerbstoff vermag es in kurzer Zeit sein gleiches Gewicht Leder zu erzeugen, kommt darin also etwa 5 Th. Eichenrinde, 2¼ Th. Galläpfeln, 7½ Th. Leicester-Weidenrinde, 11 Th. echter Kastanienrinde, 18 Th. Ulmenrinde und 21 Th. gewöhnlicher Weidenrinde gleich, liefert aber kein besonders schönes Leder, da es für Wasser durchdringlich, leicht, schwammig, dabei hart und dunkel gefärbt ist.

Gambir oder Gamber ist das vorzüglich in Singapore aus den Blättern von Uncaria Gambir gewonnene Extract oder der Bodensatz, der sich aus einem Absud desselben abscheidet. Nach M'Culloch werden jährlich etwa 4600 Tons Catechu unter dem Namen Gambir von eingewanderten Chinesen in Rio versandt. Es bildet würfelförmige ½ bis 1½ Zoll dicke, matte, anfangs auf Wasser schwimmende, leicht zerreibliche, hell- und dunkelrostfarbige, auch graue Stücke, die wie Bombay-Catechu riechen und schmecken und wenig in kaltem, leicht und fast vollständig in heißem Wasser zu einer schwach schleimigen Flüssigkeit löslich sind.

Galläpfel, krankhafte, durch den Stich der Gallwespe entstandene Auswüchse der Blätter und Zweige von Quercus infectoria (Bd. II. S. 657). Sie sind unter allen Gerbmaterialien am reichsten an Gerbstoff, besonders wenn sie zu der Zeit gesammelt waren, in welcher die in den Galläpfeln aus den Eiern der Gallwespe entstandenen Larven noch nicht ihre Umhüllung durchbohrt hatten und entschlüpfen konnten; durchbohrte Galläpfel sind mithin minder gerbstoffreich als unbeschädigte, und da sie nach dem Entschlüpfen der Insecten heller und fast weiß werden, so wählt man am besten die dunklen als Gerbmaterial aus. Den aus Kleinasien meistens importirten Galläpfeln reihen sich als werthvolle Gerbmaterialien die chinesischen Galläpfel an, welche als unregelmäßige rundliche, stumpfhöckrige, hohle Knollen im Handel erscheinen und von einer Sumachart abstammen sollen; sie zeigen keine deutliche pflanzliche Structur, sondern dichten, glänzenden harzartigen Bruch. Minder werthvoll sind die südeuropäischen Sorten, wie Morea-, Apulische, Abruzzo-, Ungarische und Istrianer Galläpfel, die gewöhnlich stachellos, runzelig, leicht, gelblich bis braun sind, ein lockeres Mark enthalten und von verschiedenen Eichen der genannten Länder stammen.

Knoppern, durch den Stich einer Gallwespe in die jungen Kelche der Eichen entstanden, sind braune, stark gefurchte, unregelmäßige Auswüchse, an denen noch oft der Kelch befindlich ist. Sie sind ziemlich dicht, gerunzelt, löcherig und werden besonders in Ungarn, Dalmatien, der Bukowina und Slavonien gesammelt; enthalten neben wenig Gallussäure viel Gerbstoff, der dem Galläpfelgerbstoff sehr ähnlich ist.

Sumach, Schmack, ein durch Mahlen der getrockneten Blätter, jungen Zweige und Blüthenstiele des Gerbsumachs, Rhus coriaria, gewonnenes grünes oder graues Pulver (Bd. II. S. 678). Sicilianischer und spanischer Sumach werden fast ausschließlich in der Färberei, französischer, und unter diesem besonders Douzere- und Pudis-Sumach, ebenso der aus Ungarn, dem Banate und Illyrien exportirte venetianische Sumach, von Rhus cotinus stammend, in der Gerberei verwendet; zwar beeinträchtigt seine Anwendung die Weiche und Elasticität der Haut, er bietet aber den Vortheil, daß er nicht färbt, und dieserhalb wird er besonders in Frankreich, trotz seines verhältnißmäßig hohen Preises, theils für sich zur Fabrikation von Maroquin und Glanzleder, theils mit Eichenrinde gemengt zu gewöhnlichem Leder verwendet. Der im Sumach enthaltene Gerbstoff ist nicht bekannt; seine Menge beträgt um so mehr, je rechtzeitiger und sorgfältiger er gesammelt wurde. Die Zweige des Strauches müssen kurz vor der Blüthe desselben abgeschnitten, in der Sonne getrocknet werden; dann pflückt man von diesen die Blätter, zerkleinert sie unmittelbar darauf unter Mühlsteinen und verpackt sie sorgfältig in Ballen.

Die Blätter des Haidekrauts (Erica vulgaris) sind früher zum Gerben verwendet, jetzt durch Eichenrinde ganz verdrängt; die Blätter des Kreuzdorns (Prunus spinosa) wurden früher mit Gerstenschleim gekocht in London zum Gerben von Kalbfellen verwandt; mit Artischocken (Cynara scolymus) wurden Ende vorigen Jahrhunderts Kalb- und Ziegenfelle eben so schön wie mit Weidenrinde oder Galläpfeln gegerbt, und man würde Theeblätter (Thea chinensis) dazu verwenden können, wenn es ihr Preis gestattete.

Aeckerdoppen, Valonia, sind die Kelche der auf den griechischen Inseln gedeihenden Ziegenbarteiche (Quercus Aegilops; Bd. II. S. 666). Die Früchte dieser Eiche werden in Griechenland, der Türkei, Italien und Indien nach ihren Exporthäfen gebracht, hier einige Monate lang in Waarenhäusern, in 3 bis 5 Fuß hohe Haufen gepackt, aufbewahrt; während dieser Zeit beginnen sie schwach zu gähren, dann trocknen sie schließlich aus und die Fruchtkelche oder Fruchtschalen, mit abstehenden, stumpfen oder eckigen, sehr großen dicken Schuppen besetzt, lassen sich leicht von den Früchten trennen und sammeln. Der Gerbstoff der Aeckerdoppen ist nicht im reinen Zustande gekannt; neben ihm findet sich etwas Gallussäure darin. Das mit Aeckerdoppen gegerbte Leder ist härter und wasserdichter als ein mit Eichenlohe gegerbtes und zugleich zeigt es im höchsten Grade die so sehr beliebte Blume des Leders. 2 Pfd. Aeckerdoppen geben etwa 1 Pfd. Leder; jährlich werden 10000 bis 12000 Tons davon allein nach England exportirt.

Myrobalanen, die in Indien gesammelten Früchte der Gattung Terminalia (Bd. II. S. 666). Diese über Calcutta exportirten Früchte sind birnenförmig, etwa 1 Zoll lang, bis 3 Linien dick, grauschwarz, sehr runzelig, hart, matt glänzend, schmecken bitter abstrin-

girend und enthalten vorzugsweise in ihrer Schale eine bedeutende Menge Gerbstoff, der nach Stenhouse sich nur wenig vom Galläpfelgerbstoff unterscheidet.

Dividivi, die Schoten eines in Südamerika wachsenden Strauches, Caesalpinia coriaria (Bd. II. S. 666). Die größte Menge ihres Gerbstoffs findet sich in ihrer äußeren Schale unmittelbar unter der Epidermis. Das mit ihrer Abkochung gegerbte Leder wird sehr weich, schwammig und mehr oder minder braun bis braunroth, je nach Concentration der Abkochung, ihrer Einwirkungsdauer auf die Haut und der Zeit, in welcher das fertiggegerbte Leder der Luft ausgesetzt wurde. Auch ein Extract des Dividivi wird in den Handel gebracht und als Gerbmaterial sehr geschätzt. Der Gerbstoff des Dividivi zeigt in sofern Verschiedenheit vom Galläpfelgerbstoff, als er, nach Stenhouse, nicht wie dieser beim Erhitzen Pyrogallussäure (Bd. II. S. 664) liefert.

Bablah, die Hülsen der Früchte von Acacia Bambolah, *Roxb.*, kommen von Indien, enthalten viel Gerbstoff.

Blauholz, von Haematoxylon Campechianum (Bd. II. S. 623).

Gelbholz, von Morus tinctoria (Bd. II. S. 632).

Wau, Reseda luteola (Bd. II. S. 705).

Eichenrinde, Eichenlohe. Sie wird seit langer Zeit unter allen Gerbmaterialien am häufigsten und in größter Menge fast aller Orten zum Gerben angewendet, wo Eichen wachsen, oder wohin sie leicht und ohne große Kosten transportirt werden kann. Ihr Gerbstoff, der noch nicht im reinen Zustande gekannt ist, verwandelt thierische Haut nicht nur leicht in Leder, sondern liefert dieses in einem höchst brauchbaren Zustande, und es wird dem Fabrikanten in Europa und theilweise auch in Amerika in der Eichenrinde der Gerbstoff verhältnißmäßig am billigsten geboten. Alle europäischen und amerikanischen Eichen besitzen gerbstoffhaltige Rinden; von diesen werden in Europa diejenigen von Quercus Robur, Quercus pedunculata, Quercus sessiliflora, zuweilen auch von Quercus suber, in Amerika diejenigen von Quercus falcata, Quercus rubra, Quercus tinctoria und Quercus prinus monticola hauptsächlich zum Gerben benutzt. In einigen Gegenden Frankreichs, ebenso in Rußland verwendet man auch Rinden von Quercus glomerata und Quercus coccifera, besonders die der letzteren, welche als 3 bis 4 Fuß hoher Strauch im südlichen Frankreich, Spanien und Portugal wächst.

Wie die Rinde der meisten unserer Waldbäume, so besteht auch die Eichenrinde aus drei, häufig allmälig in einander übergehenden Schichten: der Oberhaut oder Epidermis, der äußeren und der inneren Rindenschicht. Keineswegs findet sich nun der Gerbstoff in allen diesen Schichten. Die Epidermis enthält gar keinen Gerbstoff; sie bildet früher oder später die sogenannte Korksubstanz, die nicht, wie anfänglich bei der Birke, sich in Lagen absondert, sondern bei der Eiche nach und nach durch Witterungseinflüsse zerstört sitzen bleibt, eine bedeutende Dicke annimmt und dann Borke heißt. Die darunter liegende äußere Rindenschicht besteht aus langgestreckten Zellen (Prosenchymzellen) mit dicken Wänden, in denen der Saft während des Wachsthums circulirt, und gerade diese enthalten viel Gerbstoff, während die darunter liegende innere Rindenschicht, aus dünnwandigen Zellen (Parenchymzellen) bestehend, keinen, oder nur wenig Gerbstoff, statt dessen Zucker, Gummi und andere Stoffe abgelagert enthält. Es ist kaum zu bezweifeln, daß der Gerbstoff ein direct aus dem Pflanzensaft abgeschiedenes Product ist, da er sich vorzüglich in denjenigen Zellen findet, in denen der Saft circulirt; um so mehr muß man darauf sehen, die Rinde stets zu schälen, wenn diese Circulation des Saftes am lebhaftesten in der Rinde ist. Die Rinde darf also nicht von zu alten Bäumen genommen sein, die weniger gerbstoffreiche Rinden als junge Eichen haben und erfahrungsmäßig ein nicht so schönes Leder als diese erzeugen. Die Rinde junger Eichen, Spiegellohe, wird am besten von 20- bis 30-jährigen Eichen geschält, wie dieses auch in Frankreich im Frühjahr wirklich ohne Rücksicht auf die bessere Verwerthung des Holzes bei höherem Alter der Bäume geschieht. In den übrigen europäischen Ländern schält man meistens ältere Eichen und erhält zwar ein brauchbareres Holz, aber gerbstoffärmere Rinde.

Das Schälen der Eichen geschieht in England, Holland, Deutschland und Amerika gewöhnlich im Juni; man macht erst etwa 2 bis 3 Fuß von einander entfernte Querschnitte in den Stamm, dann in die dadurch abgetheilten Rindenstücke beliebig von einander entfernte Längsschnitte und zieht die Rinde streifenweis ab. Die Rindenstücke werden mit der Vorsicht an einem schattigen Ort ausgebreitet, daß sie sich nicht erwärmen, müssen deshalb öfter umgelegt, in nicht zu hohe Haufen gepackt, selbst noch kurz vor ihrem vollständigen Austrocknen wenigstens alle Woche einmal umgepackt, vor Regen geschützt und erst nach gutem Austrocknen in größere Haufen zusammengelegt aufbewahrt werden. Der Werth der Eichenrinde ist ebenso sehr von sorgfältigem Trocknen, als von rechtzeitiger Einsammlung abhängig.

Die rechtzeitig gesammelte Rinde junger Eichen ist auf ihrer Oberfläche silberglänzend, oder, wenn von jungen Zweigen geerntet, grau, sie ist glatt oder runzelig, rissig, nicht selten mit Flechten besetzt, unterwärts nach dem Trocknen zimmtbraun, ihr Geschmack sehr adstringirend.

Lärchenrinde, von Larix europaea, wird in England und Irland zum Gerben von Schaffellen benutzt.

Birkenrinde, von Betula alba, wird in Rußland zur Juftenbereitung verwendet.

Wallnußrinde, von Juglans Regia, giebt ein sehr weiches Leder.

Hemlock-Tannenrinde, von Abies canadensis, ist je nach ihrem Alter grau oder grauweiß, gewöhnlich mit Flechten überzogen; sie wird in Amerika häufig statt Eichenrinde angewendet, im Juni von den in großer Menge in den Wäldern Neu-Schottlands, Neu-Braunschweigs u. s. w. wachsenden Bäumen gesammelt und vor der Verwendung von ihrer Oberhaut befreit. Das damit erzeugte Leder ist röthlich und steht im Werthe dem mit Eichenrinde gegerbten nach;

ein Gemenge beider Rinden liefert dagegen ein sehr brauchbares Leder.

Buchenrinde, von Fagus sylvatica, wird als Ersatz der Eichenrinde, jedoch nur selten angewendet, da das damit erzeugte Leder nicht gut ist.

Italienische Pappelrinde, von Populus dilatata, giebt ein hellbraunes, etwas nach Juften riechendes Leder.

Ulmenrinde, von Ulmus campestris, wird besonders in Norwegen zum Gerben gebraucht und liefert das ausgezeichnet schöne norwegische Handschuhleder.

Weidenrinde, von Salix caprea und cinerea, wird theils für sich, theils mit Eichenrinde zusammen, im nördlichen Europa verwendet. Das berühmte dänische und schwedische Handschuhleder wird damit gegerbt und ebenso benutzt man sie in Rußland öfter für Juftenlederfabrikation, indem man das damit gegerbte Leder hinterher mit Birkenrindenöl imprägnirt.

Ellernrinde, von Alnus glutinosa.

Kastanienrinde, von Aesculus hippocastanum.

Ratanhiawurzel, von der in Peru wachsenden Krameria triandra abstammend, kommt meistens zerkleinert im Handel vor und ist sehr gerbstoffreich; sie besteht aus einem $1/2$ bis 2 Zoll dicken und 4 bis 6 Zoll langen, unregelmäßig knotigen, mit fingerdicken und dünneren Aesten besetzten Wurzelstock, besitzt braunrothe Rinde, ist auch innen bis auf eine kleine unter der Epidermis liegende violettrothe Schicht dunkelzimmtfarbig, ihr Kern holzig, dicht, heller zimmtfarben, schmeckt adstringirend, wenig bitter und ist geruchlos. Durch Wasser wird der Wurzel der Gerbstoff entzogen und nach dem Eindampfen des Auszuges ein dunkelbraunes Extract erhalten, das auch in der Gerberei benutzt wird.

Nelkenwurzel, von Geum urbanum; sie muß im Frühjahr gesammelt und in mäßiger Temperatur getrocknet werden, riecht gewürzhaft, nelkenartig und schmeckt adstringirend.

Außer diesen hauptsächlich verwendet werdenden natürlich vorkommenden gerbstoffhaltigen Substanzen benutzt man auch

Künstlichen Gerbstoff in der Gerberei. Als solchen kann man das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, die **Pikrinsäure** (Bd. II. S. 713), und die Producte ansehen, welche ebenfalls durch Salpetersäure aus Steinkohlen und Torf bei höherer Temperatur freilich im unreinen, aber für den Zweck des Gerbens hinreichend reinen Zustande erzeugt werden. Im Jahre 1858 wurde **Jennings** in London ein Verfahren zur Erzeugung künstlichen Gerbstoffs patentirt, welches darin besteht, daß man dichten, schwarzen gepulverten Torf, je nachdem er beim Destilliren mehr oder weniger Theer oder Paraffin liefert, mit 10 bis 20 Proc. Salpetersäure allmälig übergießt, die Mischung umrührt, dann bei Entwicklung rother Dämpfe gut bedeckt stehen läßt. Nachdem die Dampfentwicklung nachgelassen hat, soll die Masse mit der sechs- bis zehnfachen Menge der angewendeten Säure an Wasser vermischt und gut umgerührt, etwa vier Stunden lang sieden. Dieses Erhitzen bezweckt, den durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Torf gebildeten Gerbstoff möglichst vollständig aufzulösen. Um aber die Auflösung des künstlichen Gerbstoffs von dem darin befindlichen Farbstoff zu befreien, vermischt man sie mit etwas Zinnsalz und kocht die Mischung einige Minuten lang; die Flüssigkeit verliert dadurch größtentheils ihre Farbe und liefert, nachher wie Eichenlohebrühe angewendet, ein helles Leder.

Wenn zu gleichem Zweck frisch aus dem Moor genommener Torf verarbeitet werden soll, so vermischt ihn **Jennings** zunächst mit 5 Proc. Schwefelsäure, erhitzt die Mischung fast auf 100° C. zwei Stunden hindurch und fügt ihr dann, etwas erkaltet, 10 bis 15 Proc. Salpetersäure zu. Nach Verlauf einer Stunde wird die gut umgerührte Masse wieder so lange erhitzt, bis rothe Dämpfe erscheinen, die man durch Auflegen eines Deckels möglichst in dem Gefäß zurückhält, und erst wenn eine Probe der Masse einen braunen wäßrigen Auszug giebt, hört man mit dem Erhitzen auf, läßt die Masse erkalten und zieht den künstlichen Gerbstoff aus derselben durch Wasser aus.

Eine andere Art künstlichen Gerbstoffs bildet sich, wenn die Lösung von Harzen oder Kampher in Vitriolöl erhitzt, dann nach dem Schwärzen mit kaltem Wasser gemischt wird; es scheidet sich aus dieser Mischung ein schwarzes Pulver aus, dessen weingeistiger Auszug nach dem Eindampfen den künstlichen Gerbstoff hinterläßt.

Die bisher angeführten gerbstoffhaltigen Materialien und die künstlichen Gerbstoffe werden fast ausschließlich in der Lohgerberei verwendet; in der Weiß- und Sämischgerberei werden aber auch noch andere, nicht gerbstoffhaltige Gerbmaterialien benutzt, unter denen die wichtigsten folgende sind:

Alaun (Bd. I. S. 41), seltener **essigsaure Thonerde** (Bd. I. S. 484).

Kochsalz.

Talg (Bd. II. S. 1040).

Thran (Bd. II. S. 1115).

Baumöl (Bd. II. S. 1099).

Butter (Bd. I. S. 1293) und **Schmalz** (Bd. II. S. 1052).

Klauen- oder Pferdefett (Bd. II. S. 1053).

Eigelb: um es haltbar und von stets gleicher Güte zu erhalten, versetzt man es nach **Mosselmann** mit höchstens 5 Proc. seines Gewichts neutralem schwefligsaurem Natron als Pulver oder als concentrirte wäßrige Lösung.

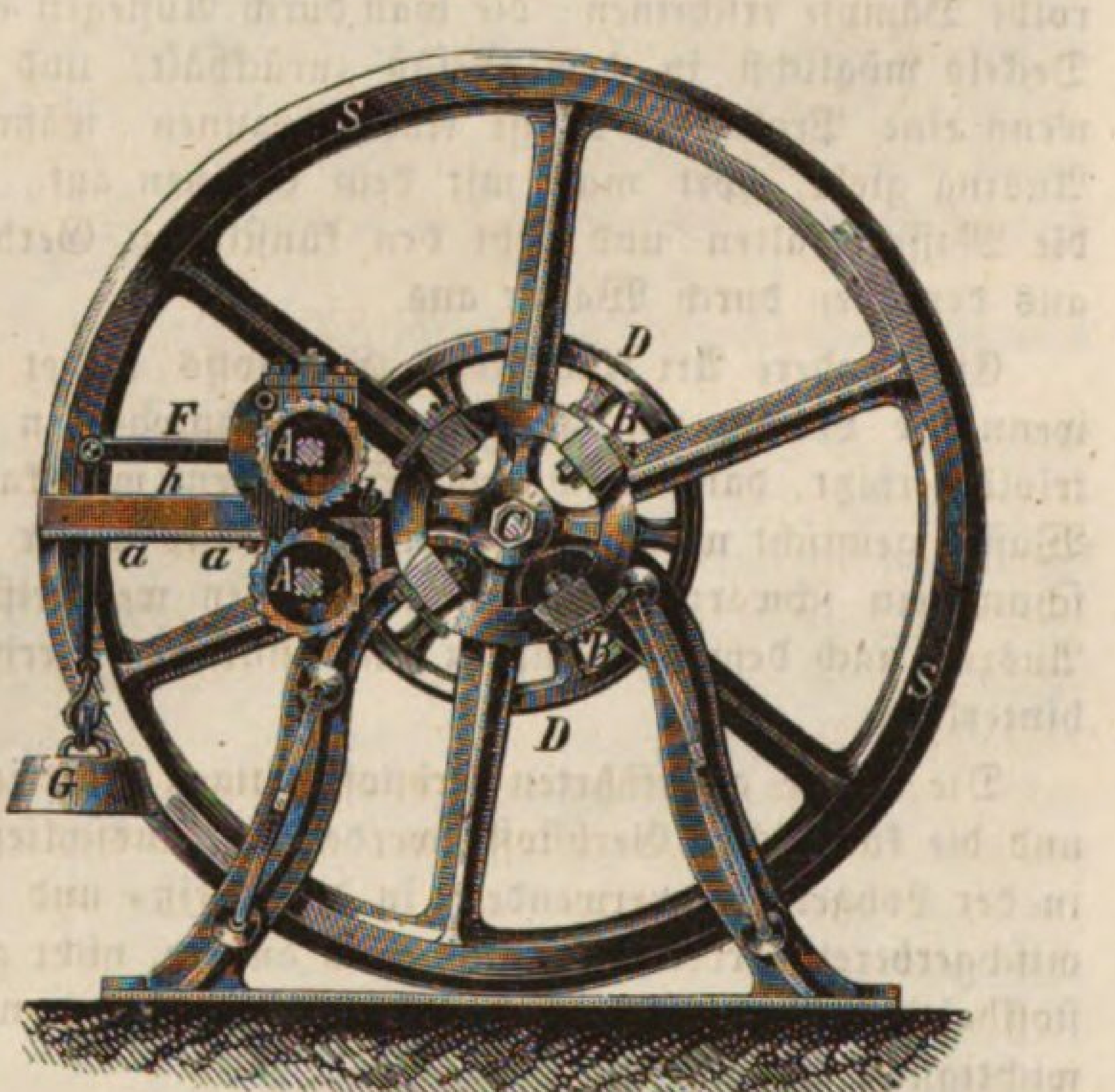
Birkentheeröl wird durch trockne Destillation der Birkenrinde gewonnen und hauptsächlich bei Juftenbereitung verwendet. Ein etwas rohes Verfahren seiner Gewinnnng besteht darin, die weiße Rinde in einem eisernen Kessel zu erhitzen und die Destillationsproducte aus diesem durch ein noch weit in den Boden des Kessels hineinragendes Rohr in einem darunter in der Erde vergrabenen Kessel zu sammeln; sie bestehen aus einem braunen empyreumatischen, stark riechenden Oel und einer geringen Menge Holzessig. Rationeller, als durch diese absteigende Destillation, stellt man es in Frankreich durch Destillation der Birkenrinde in kupfernen Blasen und Verdichtung der Dämpfe in einem mit

Wasser gekühlten Rohre dar, und gewinnt dabei etwa 60 Proc. Oel vom Gewicht der Rinde.

Zerkleinerung der gerbstoffhaltigen Rinden, Wurzeln u. s. w. Um aus diesen Gerbmaterialien den Gerbstoff schnell und möglichst vollständig zu extrahiren, müssen sie zerschnitten oder gepulvert verwendet werden. Die Zerkleinerung wird entweder in gewöhnlichen Mühlen unter Mühlsteinen, oder unter Walzen vorgenommen, oder man verwendet dazu besonders construirte Maschinen.

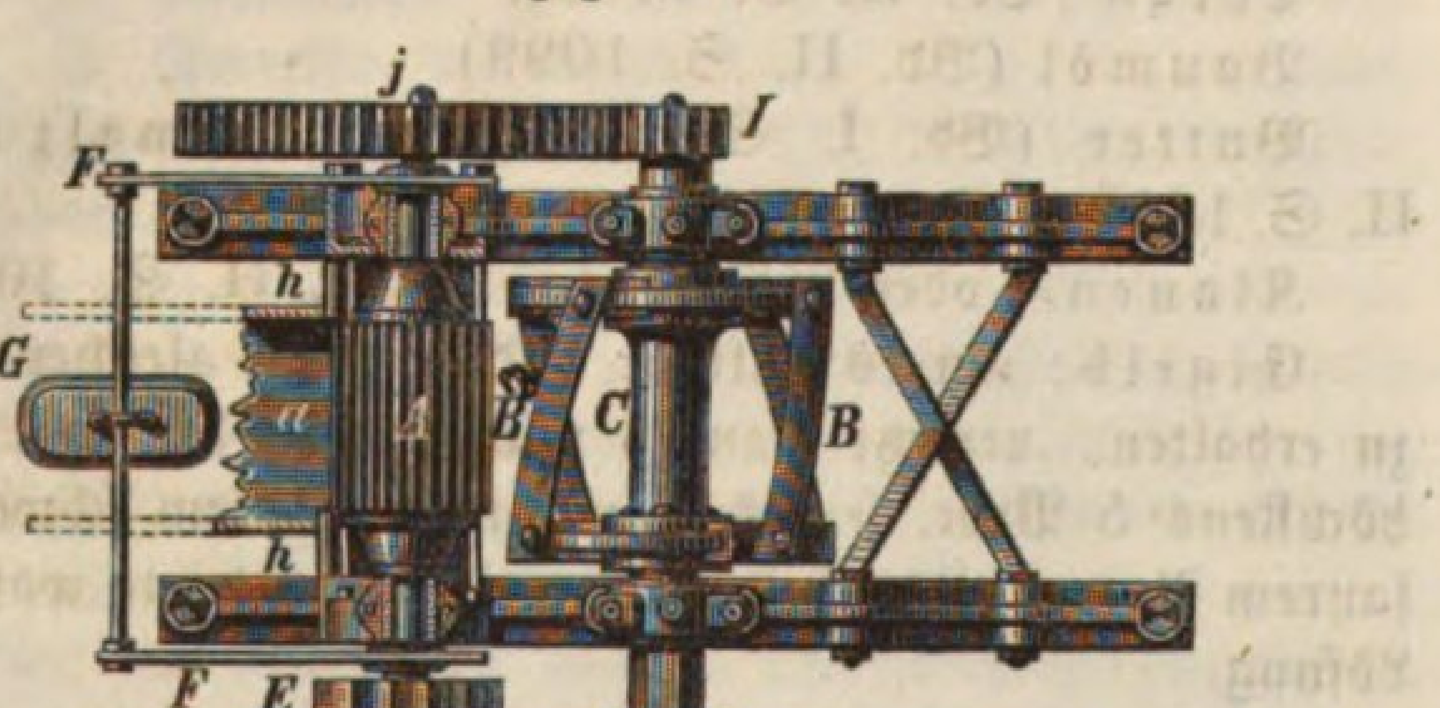
In Frankreich ist eine von Farcot construirte Maschine zur Zerkleinerung von Rinden viel im Gebrauch; Fig. 716 zeigt sie im Durchschnitt, Fig. 717 im

Fig. 716.



Querschnitt. AA sind zwei cannelirte Walzen, welche die auf dem mit hohem Rande h versehenen Tische a

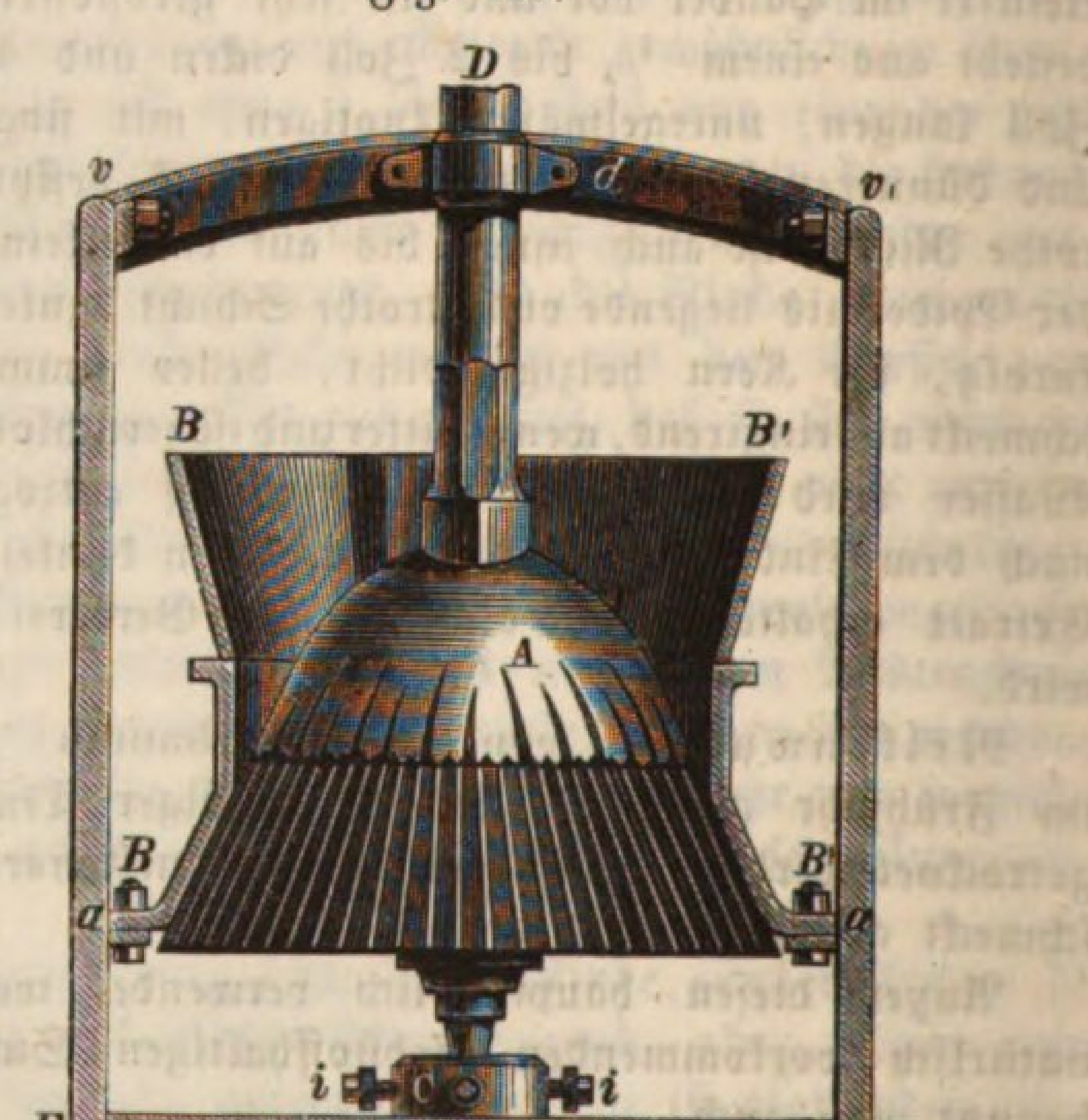
Fig. 717.



ausgebreitete Rinde der eigentlichen Zerkleinerungsmaschine zuführen. Diese besteht aus einer Welle C, auf der zwei gleichen Durchmesser haltende Räder bb' in der gezeichneten Entfernung befestigt sind; beide Räder sind durch aufgeschraubte, spiralartig stehende scharfe Stahlklingen oder Messer BB' mit einander verbunden. Das eine Ende der Welle C ist im Centrum des Schwungrades S und der Trommel D befestigt, welche letztere ihre Bewegung durch einen Treibriemen durch irgend eine Maschine erhält und diese Bewegung also auch der Welle C mittheilen muß; das andere Ende der Welle C ist mit einem Getriebe I versehen, das in zwei unter einander stehende Zahnräder j eingreift, von denen hier nur das eine gezeichnet ist. Dieses Zahnrad befindet sich auf der Achse der cannelirten Walze A befestigt, es setzt also bei seiner Umdrehung A in Bewegung, welche noch dadurch geregelt wird, daß das andere Achsenende dieser Walze A mit einem fest darauf sitzenden Rade E versehen ist. Durch die Hebel FF' und ein Gewicht G kann die Stellung der Walzen AA' zu einander genau geregelt werden; ein längliches Stahlstück schiebt die zwischen den Cylindern AA' hindurch gegangenen Rinden den in einer Minute etwa 130 Umdrehungen machenden Messern BB' zu; die Maschine vermag in einer Stunde 1600 Pfd. Rinden zu zerschneiden.

Um die zerschnittenen Substanzen noch mehr zu zerkleinern, bedient man sich einer in Fig. 718 abgebildeten Maschine, deren Construction im Wesentlichen

Fig. 718.



schon 1797 von Weldon angegeben ist. A ist eine eiserne conische Trommel, am Ende eines Schafts D befestigt, der zugleich ihre Achse ist; sie steht in einem gußeisernen Trichter BB, welcher die grob geschnittene Rinde aufnimmt und mittelst Schrauben bei aa in einem Rahmen vv befestigt ist, durch dessen obere Seite mittelst eines überfassenden Eisens d auch der Schaft D hindurch reicht. Der untere Theil dieses Schaftes ruht in einem Lager C auf einer im Rahmen v befestigten Brücke FF und kann durch die Schrauben ii und b gestellt werden. Die Seitenwände des gußeisernen Trichters B stehen der auf irgend eine Weise mittelst des Schaftes D in Drehung gesetzten Trommel A ziemlich nahe, und da sowohl die Trommel als die Seitenwände des Trichters mit scharfen Rinnen besetzt sind, so müssen die in den Trichter gegebenen Rinden beim Drehen der

Trommel noch weiter zerkleinert werden. Die Trommel macht 25 Umdrehungen in der Minute; in 24 Stunden zerkleinert die Maschine 8600 Pfd. Rinde, wenn sie schon vorher auf der vorigen Maschine zerschnitten war.

In Amerika benutzt man eine ähnlich construirte Maschine zu gleichem Zweck; sie ist nach ihren ersten Erbauern Wiltze oder Catskill benannt und unterscheidet sich von der vorstehenden nur dadurch, daß Trichter und Trommel anstatt mit scharfen Rinnen mit scharfen Zähnen versehen sind, die bei entgegengesetzten Drehungsrichtungen beider nach dem Princip der Scheere die schon vorher zerbrochenen Rinden zerkleinern. Sie bietet vor jener den Vortheil, daß beim Verarbeiten nicht ganz trockner Rinden diese nicht zwischen Trommel und Trichterwandung zusammenballen.

Bestimmung des Gerbstoffs. Gewöhnlich bestimmt der Fabrikant die Güte des Gerbmaterials nach seinem Aussehen, Geschmack, Bruch u. dgl.; er unterscheidet danach bei einiger Uebung ziemlich sicher gute und schlechte Sorten einer Rinde, Wurzel, und um noch sicherer zu schließen, ermittelt er auch wohl das specifische Gewicht des wäßrigen Auszuges einer bestimmten Quantität des Gerbmaterials mit einem **Lohmesser**, einem nach dem Princip der Aräometer construirten Instrument; je größer das specifische Gewicht der **Lohe** ist, desto besser ist sie zum Gerben. Bei einer sorgfältigen Auswahl des Gerbmaterials, namentlich wenn es sich um große Mengen handelt, ist es aber unerläßlich, den Gerbstoff direct darin zu bestimmen, denn nur danach kann der Fabrikant seine Rinde u. dgl. preiswürdig kaufen, neue Stoffe vortheilhaft zum Gerben verwenden und die jedesmal zum Gerben zu benutzende Menge des Gerbmaterials bestimmen. Unter allen zu diesem Zweck vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden verdienen diejenigen den Vorzug, welche auf dem Verhalten des Gerbstoffs zu Leimlösung beruhen.

Nach einem Verfahren von Davy sollen 6 Th. der zu prüfenden pulverisirten Substanz mit Wasser ausgekocht, der filtrirte Auszug mit einer Lösung von 1 Th. Hausenblase vermischt, der entstehende Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und 0,4 desselben als Gerbstoff berechnet werden. Da aber der Erfahrung nach dieser Niederschlag sich durch Filtration nicht vollständig aus der Flüssigkeit abscheiden läßt, der Gerbstoffgehalt demnach also stets zu gering gefunden wird, so hat man später vorgeschlagen, anstatt einer Leimlösung eine Chininlösung zum Ausfällen des Gerbstoffs anzuwenden, oder ihn mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat oder Thonerdehydrat niederzuschlagen. Das im ersteren Falle niederfallende gerbsaure Chinin ist aber auch nicht ganz unlöslich in Wasser und die Eisen- oder Thonerdeniederschläge verlieren einen Theil ihres Gerbstoffs beim Waschen mit Wasser; daher geben diese Bestimmungsmethoden ungenaue Resultate, ebenso diejenige, nach welcher aus der Gewichtszunahme eines Stückchens Thierhaut bei zehnstündigem Liegen in einer gerbstoffhaltigen Lösung die darin enthalten gewesene Quantität Gerbstoff berechnet werden soll. Man ist wieder zur Gerbstoffbestimmung mit Leimlösung zurückgekehrt, die besonders dann genaue Resultate giebt, wenn man nach Müller eine alaunhaltige Leimlösung verwendet, aus der sich der Niederschlag vollständig absetzt.

Fehling bestimmt den Gerbstoff mit Leimlösung auf maßanalytischem Wege. Seine Leimlösung enthält im Liter 10 Grm. lufttrocknen Leim; zur Titrirung derselben wird 0,2 Grm. reine bei 100° getrocknete Galläpfelgerbsäure in 100 bis 120 Grm. Wasser gelöst und dann zu der kalten Lösung die kalte Leimlösung aus einem in Cubikcentimeter getheilten Glasrohr (Bürette) so lange zugetröpfelt, bis dadurch nach dem Absetzen des Niederschlags in der überstehenden Flüssigkeit kein Niederschlag mehr erzeugt wird; daraus ergiebt sich, daß etwa 33 C.-C. dieser Leimlösung 0,2 Grm. Gerbstoff ausfällen, und der Gehalt der Leimlösung läßt sich genau berechnen. Zu einer Prüfung kocht man etwa 10 Grm. der zu untersuchenden gepulverten Rinde, Wurzel u. dgl. mit Wasser wiederholt aus oder erschöpft sie mit Wasser in einem Verdrängungsapparat und versetzt den kalten Auszug mit der kalten titrirten Leimlösung aus einem in Cubikcentimeter getheilten Rohr, so lange noch dadurch ein Niederschlag in der sich bald wieder klärenden Flüssigkeit entsteht; ein Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure zur Gerbstofflösung befördert die Abscheidung des Niederschlags sehr. Nach der verbrauchten Menge Leimlösung berechnet sich leicht der Procentgehalt der Substanz an Gerbstoff; sind auf 0,1 Grm. reiner Gerbsäure 16,5 C.-C. der Leimlösung verbraucht, so entsprechen also je 165 C.-C. Leimlösung 1 Grm. Gerbsäure; waren zu dem Auszug von 10 Grm. Rinde z. B. 86 C.-C. Leimlösung erforderlich, so entsprechen diese $^{86}/_{165} = 0{,}52$ Grm. Gerbstoff; in 10 Grm. Rinde sind also 0,52 oder in 100 Grm. Rinde 5,2 Grm. Gerbstoff.

Bei dieser Bestimmung geht man davon aus, daß alle zu prüfenden Gerbmaterialien denselben Gerbstoff wie Galläpfel besitzen; wenn dieses nun auch höchst wahrscheinlich nicht der Fall ist, so ist dadurch die Bestimmung nicht ungenau, denn es läßt sich mit Recht annehmen, daß wenn verschiedenartige Gerbsäuren sich unter gleichen Umständen mit verschiedenen Mengen Leim vereinigen, sie sich auch in denselben relativen Gewichtsverhältnissen mit thierischer Haut verbinden; man erfährt durch die Bestimmung zwar nicht die absoluten Gewichtsprocente, aber die für den Gerber gerade wichtigen Werthprocente. Die einzige Ungenauigkeit dieser Methode, welche ihre allgemeine Anwendung wenigstens modificirt, kann nur darin liegen, daß wie Kaffeegerbsäure und Gerbstoff von Helianthus annuum auch noch andere Gerbstoffe mit Leim keine unlöslichen Verbindungen eingehen; die bisher in der Gerberei angewendeten Gerbstoffe zeigen aber diese Eigenschaft und daher genügt die Bestimmungsmethode vollkommen. Sie hat nur einen Uebelstand und zwar den, daß der Niederschlag, die Verbindung des Gerbstoffs mit dem Leim, sich nur sehr langsam absetzt und die Flüssigkeit sich schwierig klärt. Dieses wird vermieden, wenn man nach G. Müller der Leimlösung etwas Alaun zusetzt und zwar auf 4 Th. Leim 1 Th. Alaun. Von dieser Lösung läßt man so lange in die Gerbstofflösung fließen, bis die zuletzt einfallenden Tropfen nicht mehr einen deutlich wahrnehmbaren Niederschlag erzeugen, dann läßt man absetzen, was sehr rasch geschieht, und

nimmt von der klaren Flüssigkeit mit einem Glasstabe zwei Tropfen heraus, die man auf zwei Uhrgläser, welche auf einem schwarzen Papier stehen, vertheilt. Zu dem einen Tropfen fügt man einen Tropfen Leimlösung, zu dem anderen einen Tropfen Gerbstofflösung. Entsteht durch den Leim ein Niederschlag oder eine Trübung, so ist noch nicht genug Leimlösung zugefügt und man fährt fort, vorsichtig kleine Mengen zuzusetzen. Wird dagegen durch Gerbstoff ein Niederschlag oder Trübung hervorgebracht, so ist zu viel Leim zugesetzt und man muß die Bestimmung wiederholen, wobei man weniger Leim anwendet. Bei vorsichtigem Zusatze wird man schließlich auf den Punkt kommen, wo nur ein Minimum von Leim überschüssig angewendet ist, und dieses ist das Ende der Operation. Nach der Menge der verbrauchten Leimlösung berechnet man dann den Gerbstoffgehalt.

Es sind noch verschiedene andere Methoden zur Bestimmung des Gerbstoffs empfohlen worden, die wir hier nur kurz anführen wollen. Nach Fleck (Gerberzeitung 1860 Nr. 2, 3, 4; Wagner's Jahresber. 1860, 531) wird der Gerbstoff durch essigsaures Kupferoxyd ausgefällt und der Ueberschuß des Kupfers mit Cyankalium titrirt. Wegen der Färbung der zu prüfenden Flüssigkeiten ist aber die Endreaction nicht zu erkennen, weswegen das Verfahren von H. Sackur (Gerberzeitung 1860 Nr. 31 und 32; Wagner's Jahresber. 1861, 625) und E. Wolff (Blätter für Forst- und Jagdwirthschaft 1861, 167; Wagner's Jahrsber. 1861, 624) dahin abgeändert wurde, daß der Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd abfiltrirt und bei Zutritt der Luft, schließlich nach dem Befeuchten mit Salpetersäure geglüht wird, um aus der Menge des zurückbleibenden Kupferoxyds die Quantität der Gerbsäure zu bestimmen, indem nach den Analysen von E. Wolff 1 Th. Kupferoxyd 1,304 Gerbstoff entspricht.

Handtke (Journ. für prakt. Chem. 82, 345) titrirt mit einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, Monier (Polyt. Journ. 148, 209; Mohr's Titrirbuch II. Aufl. 521) mit Chamäleon. Wildenstein (Zeitschr. für analyt. Chemie 2, 137) bestimmt den Gehalt colorimetrisch durch Eintauchen von mit citronsaurem Eisenoxyd getränkten Papierstreifen. Risler-Bennat (Zeitschr. für analyt. Chem. 2, 287) empfiehlt von Neuem die schon früher von Persoz eingeführte, von ihm modificirte Methode durch Titriren mit Zinnchlorür. Gerland (Zeitschr. für analyt. Chem. 2, 419) titrirt mit Brechweinstein.

Hammer (Journ. für prakt. Chem. 81, 159; Polyt. Journ. 159, 300) beschrieb eine Methode, welche sich für praktische Zwecke gewiß recht gut eignet. Eine gewogene Menge der zu prüfenden Rinde wird mit heißem Wasser vollständig extrahirt, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum gebracht und dann das specifische Gewicht derselben mittelst eines eigenen Aräometers (zu beziehen durch den Mechanicus Niemann in Alfeld), auf welchem Gerbstoffprocente angegeben sind, bestimmt. Da aber die übrigen Bestandtheile des wäßrigen Extractes ebenfalls auf das specifische Gewicht influiren, so wird nach der ersten Bestimmung die Gesammtmenge des Gerbstoffs durch Schütteln mit getrockneter fein gepulverter reiner thierischer Haut fortgenommen und das specifische Gewicht der durch Leinen colirten Flüssigkeit von Neuem bestimmt. Die Differenz der Grade des Aräometers giebt direct den Procentgehalt der untersuchten Flüssigkeit. Da das Verhältniß der Flüssigkeitsmenge zu der angewendeten Substanz bekannt ist, so läßt sich hiernach der Gehalt der untersuchten Substanz leicht und einfach berechnen.

Der nach einer oder der anderen Methode bestimmte Gerbstoffgehalt verschiedener Gerbmaterialien ist nachstehend zusammengestellt:

Bombay-Catechu	55,0	Proc.	nach	Davy.
Bengal- „	44,0	„	„	„
Kino	75,0	„	„	Vauquelin.
Butea-Gummi	73,2	„	„	Solly.
Aleppo-Galläpfel	65,0	„	„	Guibourt.
„ „	60—66	„	„	Fehling.
Chinesische Galläpfel	69,0	„	„	Bley.
„ „	70,0	„	„	Fehling.
Istrische „	24,0	„	„	Roder.
Knoppern	30—33	„	„	Fehling.
Ratanhiawurzel	42,6	„	„	Peschier.
„	38,3	„	„	Gmelin.
Beste Eichenrinde	19—21	„	„	Fehling.
Alte Eichenrinde	9—16	„	„	„
Junge Eichenrinde	15,2	„	„	Davy.
„ „ (Frühjahrsernte)	22,0	„	„	„ und Geiger.
Gambir	40,0	„	„	Esenbeck.
Fichtenrinde	5—7	„	„	Fehling.
Birkenrinde	1,6	„	„	Davy.
Buchenrinde	2,0	„	„	„
Lärchenrinde	1,6	„	„	„
Haselnußrinde	3,0	„	„	„
Kastanien (Amerika)	8,0	„	„	Gassincourt.
„ (Carolina)	6,0	„	„	„
„ (Frankreich)	4,0	„	„	Fontenelle.
„ (Spanien)	0,5	„	„	Davy.
Roßkastanien	2,0	„	„	Fontenelle.
Italienische Pappel	3,5	„	„	„
Ulmenrinde	2,9	„	„	Davy.
Eschenrinde	3,3	„	„	„
Weidenrinde (Leicester)	6,8	„	„	„
„ (innere)	16,0	„	„	„
„ (mittlere)	3,0	„	„	„
„ (Zweig-)	1,4	„	„	Biggers.
„ (Trauerweide)	16,0	„	„	Gassincourt.
Ellernrinde	36,0	„	„	„
Kirschbaum	24,0	„	„	„
Corneelkirsche	19,0	„	„	„
Hollunder	2,3	„	„	Davy.
Apricose	32,0	„	„	Gassincourt.
Granatbaum	32,0	„	„	„
Tormentillwurzel	46,0	„	„	„
Sassafraswurzelrinde	58,0	„	„	Reinsch.
Sumach (Sicilien)	16,2	„	„	Davy.
„ (Malaga)	16,4	„	„	„
„ „	10,4	„	„	Frank.
„ (Carolina)	5,0	„	„	Gassincourt.
„ (Virginia)	10,0	„	„	„
Nelkenwurzel	41,0	„	„	Trommsdorff.

Neuere Untersuchungen verschiedener gerbstoffhaltiger Substanzen ergaben folgende Resultate:

Fraas (Ergebnisse der Münchener Versuchsstation 3. Heft S. 45) fand in 100 Th.:

Herbsttormentillen (Tormentilla erecta)	20,5	Gerbstoff.
„ vom Moor	43,2	„
Trockne Tormentillen vom Herbst	20,0	„
Sanguisorba officinalis	3,9	„
Polygonum bistorta	17,1	„
„ „ vom Frühling	21,1	„
„ „ aus dem botan. Garten	17,0	„
„ „ die Blätter vom Herbst	4,2	„
„ „ Wurzelabfälle	16,0	„

Herbstpolygonum aus dem Moor	20,0	Gerbstoff.
Sommerpolygonum aus dem Moor	26,4	„
Weidenrinde von Salix purpurea im Herbst	5,0	„
Fichtenrinde vom 2. Saft, 15—20=jährig	10,8	„
„ 20—30=jährig	8,0	„
„ 30—40=jährig	7,5	„
„ 40—50=jährig	10,7	„
„ 80—100=jährig	8,7	„
Rindenschabsel von fichtenen Hopfenstangen	9,0	„
Espenrinde vom Herbst, 12=jährig	2,6	„
Birkenrinde, Bet. pubesc.	5,3	„
Hippophaë rhamnoides, Herbstblätter	5,0	„
„ „ junge Zweige	4,0	„
Alte Eichenastlohe von schwachen Aesten im 2. Saft	13,3	„
Alte Eichenastlohe von schwachen Aesten im 1. Saft	3,6	„
Alte Eichenastlohe von mittleren Aesten, 2. Saft	8,0	„
Eichenrinde 60—80=jährig	5,0	„
Feldeiche 40—60=jährig, 1. Saft	18,0	„
Eichenglanzrinde 2. Saft, geschlossener Bestand	8,6	„
Eichenschnitzlohrinde, 1. Saft 30=jähr. Kernwuchsstand	9,2	„
Eichenglanzrinde geklopft, 2. Saft 20=jährig	8,6	„
„ 1. Saft 20=jähriger Kernwuchsstand	14,6	„
Eichenspiegelrinde, 1. Saft 24=jährig, geklopft, Stockloden	17,0	„

In Betreff einer großen Anzahl verschiedener anderer Eichenrindenuntersuchungen aus den verschiedenen baierischen Forstrevieren, nebst Angaben der Wachsthums= und Bodenverhältnisse ist auf die Originalabhandlung zu verweisen.

Handtke (in der oben citirten Abhandlung) fand in 100 Th.:

Eichenspiegelrinde	13,2	Th. Gerbstoff.
Solonia	32,4	„ „
Dividivi	36,0	„ „
Veroneser Sumach	17,8	„ „
Braunes Catechu	31,8	„ „

Fleck fand in 100 Th.:

Aleppo=Galläpfeln	43,6	Th. Gerbstoff.
Chinesischen Galläpfeln	58,7	„ „
Bablah	20,5	„ „
Dividivi	32,5	„ „
Spiegelborke	17,0	„ „

Feser (Zeitschr. d. landw. Vereins in Baiern 1862, 403) fand in verschiedenen Fichtenrinden:

Geschloss. Bestd.	18jähr.,	sandiger	Lehmbod.	5,0	Proc.	Gerbstoff.
„	25 „	„	„	12,2	„	„
„	35 „	„	„	13,0	„	„
„	35 „	„	„	15,0	„	„
„	35 „	„	„	9,6	„	„
„	35 „	„	„	7,0	„	„
„	55 „	„	„	8,8	„	„
„	55 „	„	„	5,0	„	„
Freier Bestand	55 „	„	„	11,0	„	„
Unterdr. Bestd.	55 „	„	„	8,0	„	„
„	120 „	Kalkboden		12,2	„	„

Müller (Wagner's Jahresber. 1858) fand in 100 Th.:

Spiegelrinde	13,6	Th. Gerbstoff.
Eichenrinde 100=jährig	8,3	„ „
Rinde von Eschweger Eichen	19,3	„ „
Fichtenrinde junger Stämme	12,6	„ „
Knoppern	50,5	„ „
Dividivi	49,2	„ „
Sumach	19,3	„ „
Tormentillwurzel	31,3	„ „
Sogenannte Mimosarinde	31,2	„ „
Beste Galläpfel	77,3	„ „
Chinesische Galläpfel	65,5	„ „

Endlich ist eine Angabe von Anthon (Fortschritt Nr. 27, 212) zu erwähnen, nach welcher zum Gerben von 1 Pfd. Haut folgende Mengen von Material erforderlich sind:

Eichenrinden je nach Qualität	4—10	Pfd.
Eichenblätter vom Mai	10	„
Erlenrinde	18	„
Buchenrinde	18	„
Eschenrinde	10	„
Espenrinde	10	„
Fichtenrinde	8	„
Ahornrinde	10	„
Akazienrinde	10	„
Birkenrinde	10	„
Haselnußrinde	10	„
Hollunderrinde	18	„
Vogelbeerbaumrinde	6	„
Kirschbaumrinde	10	„
Lärchenbaumrinde	8	„
Maulbeerbaumrinde	13	„
Nußbaumrinde	3	„
Weidenrinde	8—10	„
Galläpfel	1¼	„
Knoppern	2	„
Sumach	3	„
Bärentrauben	10	„
Besenginster	18	„
Heidelbeerstrauch	20	„
Preißelbeerstrauch	18	„

Leder. Ohne Rücksicht auf die Darstellung versteht man unter Leder reingemachte thierische Haut, welche der Fäulniß möglichst widersteht und ein mehr oder weniger geschmeidiges, faseriges, trocknes Gewebe bildet. Erst in neuerer Zeit sind die Begriffe über Natur und Wesen des Leders geordnet. Es ist eine bis dahin ziemlich allgemein verbreitete Ansicht gewesen, daß das Leder eine chemische Verbindung der thierischen Haut mit Gerbstoff sei. Séguin hielt es für gewerbsmäßig dargestellte gerbsaure Gallerte, da ja thierische Haut beim Kochen mit Wasser Leim bilde und dieser sich mit Gerbstoff vereinige; noch neuerdings scheint Johnson seine Ansicht zu billigen; Prechtl hält es für die chemische Verbindung einer fäulnißabhaltenden Substanz mit thierischer Faser; Dumas des Gerbstoffs mit thierischer Substanz der Haut; Andere sprechen von einer Vereinigung beider schlechthin, ohne sie näher zu bezeichnen. Da die thierische Haut kein Leim ist, obgleich sie beim Kochen in Leim übergeht, ferner die Verbindung des Leims mit Gerbstoff kein Leder ist, und da auch ohne Gerbstoff Leder erhalten werden kann, so ist Séguin's Ansicht ebenso wenig richtig als die der Uebrigen, zumal sie nicht auf Untersuchungen gegründet sind.

In der That spricht fast Alles gegen die Annahme, daß das Leder eine chemische Verbindung sei. Wäre es eine solche, so müßten alle der Haut ähnlichen, also alle leimgebenden Thierstoffe Leder bilden können, was durchaus nicht der Fall ist, es könnten nicht so äußerst verschiedene Stoffe, wie Metalloxyde, Gerbstoff und Fett, ein und dasselbe Product liefern, die Structur der Haut könnte sich nicht so unverändert im Leder erhalten, wie es der Fall ist, und das mit der Hautsubstanz verbundene Gerbmittel müßte sich nicht so vollkommen frei verhalten, nicht so leicht mit jedem anderen Körper vereinigen lassen, wenn es im Leder fixirt wäre,

wie es in der That der Fall ist. Unter Berücksichtigung dieser Erscheinungen kann man um so mehr sich der auf umfassende Untersuchungen gegründeten Ansicht Knapp's anschließen, daß Leder keine chemische Verbindung sei; die Unterschiede, welche man wohl in Bezug auf die Natur des Leders je nach dem Verfahren seiner Gerbung gemacht hat, fallen von selbst weg.

Knapp hat auf experimentellem Wege nachgewiesen, daß bei der Gerbung das Gerbmittel keineswegs in unveränderlichen bestimmten Verhältnissen aufgenommen wird, daß diese Verhältnisse von der Concentration, sowie von der Natur des Lösungsmittels abhängen und daß endlich, wie bei den Fetten, eine Gerbung erfolgen kann, ohne alle fixirende Einwirkung der Haut auf das Gerbmittel, lediglich durch denjenigen Antheil der Lösung, der nach dem Herausnehmen der Haut in ihren Poren zurückbleibt und dort eintrocknet. Danach ist das Gerben kein chemischer, sondern ein physikalischer Proceß, die Gerbmittel werden dabei nicht chemisch gebunden, sondern haben zunächst gar keine andere Bedeutung, als daß sie in die Poren der Haut eindringen, die Fasern umhüllen, sich auf dieselben durch Flächenanziehung niederschlagen, oder von den Fasern eingehüllt werden und dann eintrocknen. Dadurch wird das Zusammenkleben der Fasern beim Eintrocknen der Haut verhindert, sie bleibt biegsam und geschmeidig und ist dann Leder. Ein ursprünglich nicht faseriges Gebilde kann gegerbt werden, aber es liefert kein Leder, jeder Stoff ist ein Gerbmaterial, der das Zusammenkleben der Fasern beim Eintrocknen verhindert, und jede andere Methode, welche das Zusammenkleben der Fasern sonst verhindert, ist eine Gerbmethode. Leder ist keine chemische Verbindung der Haut mit dem Gerbstoff, sondern ein mechanisches Gemenge; Leder ist im weiteren Sinne jede thierische Haut, deren Fasern im trocknen Zustande nicht zusammenkleben, sondern lose neben einander liegen, im engeren Sinne thierische Haut, deren Fasern mit einem Gerbmaterial mechanisch umhüllt sind, oder dieses selbst einhüllen und in Folge dessen beim Eintrocknen nicht zusammenkleben können.

Es ist dieses durch die zahlreichen Versuche von Knapp (Natur und Wesen der Gerberei und des Leders, München 1858) erwiesen, es geht aber auch aus neueren Beobachtungen von Reischauer, welche die früheren Knapp's in schönster Weise bestätigen, hervor. Nach ihm braucht man nur eine gereinigte Haut in wasserfreiem Aether, der mit Chlorcalcium in Berührung ist, zu suspendiren, um sie in kurzer Zeit in eine durchaus lederartige Substanz zu verwandeln. Das Wasser der Haut diffundirt in den wasserfreien Aether, wird sofort von dem Chlorcalcium gebunden, während der Aether in die geöffneten Poren der Haut in dem Maße eindringt, als das Wasser daraus entfernt wird, worauf schließlich nach dem Trocknen die Fasern der Haut geöffnet zurückbleiben und nun nicht mehr zusammenkleben können. Bringt man dann nach Knapp ein solches Leder mit Wasser zusammen, so bringt dieses wieder in die Poren ein und verwandelt das Leder wieder in Haut. Diese Rückbildung in Haut ist bei einem lohgaren Leder nicht mehr möglich, sie gelingt dagegen leicht mit einem in reiner Gerbstofflösung gegerbten Leder: ein Beweis, daß der Gerbstoff der Galläpfel beim Gerben eine ganz andere Function haben müsse als der Gerbstoff der Eichenlohe und daß beide wesentlich von einander verschieden sind. Knapp bezeichnet dieses Verhalten der verschiedenen Ledersorten sehr richtig auf dieselbe Weise, wie man in der Färberei die echten und die unechten Farben unterscheidet.

Ueber den Einfluß des Kalkes beim Gerben oder vielmehr bei der Vorbereitung der Häute sind von Rollet Studien gemacht. Derselbe fand, daß Kalkwasser sowohl, wie Barytwasser nicht allein die Ablösung der Haare bewirken, sondern daß sie eine Lösung eines eiweißartigen (?) Körpers herbeiführen, welcher nach der Neutralisation der Flüssigkeit durch Säuren in Flocken abgeschieden wird und der beim Eintrocknen ein Zusammenkleben der Formbestandtheile der Haut veranlaßt, welches nach dessen Entfernung nicht mehr geschehen kann. Nach der Einwirkung des Kalkwassers läßt sich dann die Oberhaut leicht und vollständig von dem Hautstücke abstreifen.

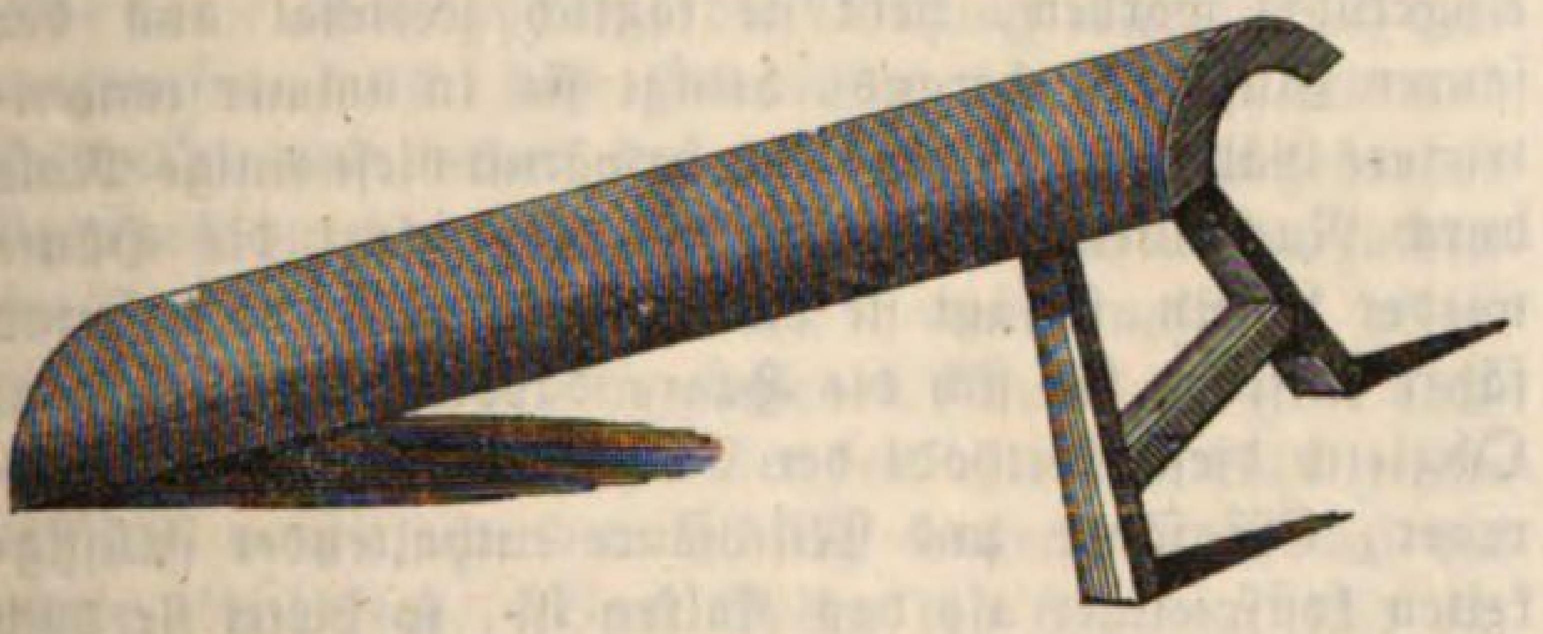
Ueber denselben Gegenstand sagt Knapp: Das Abhaaren bezweckt die anatomische Scheidung des Coriums von der auf ihm liegenden Epidermis und von den mit den letzteren zusammenhängenden Gebilden, insbesondere den Haaren. Die Haare sind reine Epidermisgebilde und sitzen in dem Corium nur mittelbar, unmittelbar aber in einer in das Corium tief hineindringenden Einstülpung der Oberhaut. Die beim Abhaaren zur Anwendung kommenden Mittel, das Kalken oder Schwitzen, bezwecken daher nur eine Lockerung der Epidermis. Beim Abstoßen der Haare von den gekalkten oder vom Schwitzen kommenden Häuten wird eigentlich nur die Epidermis und zwar mit der in ihr befestigten Behaarung abgestoßen; die Haare dienen dabei mehr als Handhabe.

Lohgerberei. Dieser wichtigste Zweig der Gerberei bezweckt die Darstellung von lohgarem Leder aus Ochsen-, Kuh-, Büffel-, Roßhäuten, Kalb- und Schaffellen mittelst Gerbstoff enthaltendem Material. Bevor aber die eigentliche Gerbung ausgeführt werden kann, müssen die Rohhäute, gleichviel ob sie frisch, gesalzen oder trocken sind, mehreren Processen unterworfen werden, welche sie zur Gerbung geschickt machen und im Einweichen, Enthaaren und Schwellen bestehen. Diese Vorbereitungsarbeiten müssen um so sorgfältiger ausgeführt werden, je schöner das Leder werden soll; sie bezwecken die Darstellung der reinen Lederhaut, der Blöße, die allein nur in Leder sich verwandelt.

Einweichen. Um den Häuten mechanisch anhängenden Schmutz oder Blut, den gesalzenen Häuten ihren Salzgehalt zu entziehen, müssen sie je nach Bedarf längere oder kürzere Zeit in Wasser gelegt werden, bis sie an dieses nichts mehr abgeben, gleichmäßig erweicht und ohne Brüche biegsam sind. Den Vorzug zu diesem Erweichen verdient fließendes Wasser, in welches man die Häute in der Weise an einem Haken befestigt einlegt, daß sie darin frei schweben und die Strömung des Wassers gegen die Haare der Haut geht; wo ein Fluß nicht zu diesem Zweck zu Gebote steht, geschieht das Einweichen in Gruben oder Bottichen, Weichkufen, in denen

man die Häute, locker ausgebreitet, mit einem Stück Holz beschwert in Wasser liegen läßt, das öfter erneuert werden muß. Um den Zweck dieses Einweichens schneller als durch bloßes Liegen der Häute in Wasser zu erreichen, werden die Häute zweimal täglich aus dem Wasser genommen, womöglich aufgehängt, damit das darin enthaltene schmutzige Wasser ablaufen kann, und wieder in den Fluß gehängt, oder in die mit frischem Wasser gefüllten Weichkufen gelegt; sind dann die Häute hinreichend weich, so werden sie auf dem Schabe- oder Streichbaum (Fig. 719) mit der Narbenseite nach unten

Fig. 719.



gelegt und hier mit dem Schabe- oder Bestoßmesser (Fig. 720) ausgestrichen, d. h. es wird die Fleischseite der Haut mit der stumpfen Schneide des sich der bogenförmigen Krümmung des hölzernen Schabebaums anlegenden Schabemessers von oben nach abwärts wiederholt gestrichen, um das mit der thierischen

Fig. 720.



Flüssigkeit gesättigte Wasser aus den Poren der Haut auszupressen, letztere auszudehnen und anhängende Fleisch- und Fetttheile von dieser Seite zu entfernen. Nach abermaligem Einweichen und noch einmal wiederholtem Ausstreichen ist die Haut zur Enthaarung geeignet.

Dem Ausstreichen auf dem Schabebaum geht meistens zu einer gleichmäßigen Erweichung der Haut das Walken vorauf. In großen Gerbereien hat man zu diesem Zweck Walzen, welche aus der mit Wasser getränkten Haut schleimige Flüssigkeit, Blut, Schmutz ausdrücken, wenn sie wiederholt nach jedesmaligem Einweichen in frisches Wasser gelegt darunter gebracht werden; in kleineren Gerbereien geschieht es in gewöhnlichen Walken oder in einer in der Erde stehenden Kufe mittelst hölzerner Stampfen. Die Beschleunigung des Einweichens durch dieses Walken ist nicht zu gering anzuschlagen, da bei zu langem Liegen der Häute in Wasser, besonders wenn dieses nicht sehr oft erneuert wird, eine Fäulniß und damit eine theilweise Zerstörung der Haut leicht eintreten kann.

Eine Maschine, welche die Arbeiten des Schabens und Ausstreichens bewirkt, ist von Julien construirt. Sie besteht aus einer großen mit Kautschuk überzogenen Trommel, welche durch eine Transmission von dem Motor in Bewegung gesetzt wird. Eine Anzahl von Walzen übt auf die zu bearbeitende Haut einen Druck aus und preßt sie gegen die große Trommel. Zwischen diesen Preßwalzen sind mit Stahlklingen besetzte Arbeitswalzen angebracht, welche die Haare, die Unebenheiten und die Fleischtheile von der Haut entfernen; sie üben dabei einen Druck aus, der durch Gewichte beliebig zu reguliren ist. Die Arbeitswalzen werden durch ein Zahnrad in Betrieb gesetzt, welches mit einem losen auf der Welle der großen Trommel aufgezogenen Getriebe verbunden ist. Dieses Getriebe greift in ein anderes Rad ein, welches die Bewegung von dem Motor empfängt. Hierdurch wird die Geschwindigkeit der Arbeitswalzen auf 150 Umdrehungen in der Minute gebracht, während die große Trommel in der gleichen Zeit nur 3 Umdrehungen macht. Die Maschine verrichtet etwa 15 Mal so viel Arbeit wie ein gewöhnlicher Arbeiter und zwar in vollkommnerer Weise. (Dingler's polytechn. Journ. 163, 88; 169, 333 mit Zeichnung.)

Eine ähnliche Maschine ist von Bitt construirt (Dingler's polytechn. Journ. 161, 25 mit Zeichnung).

Die erweichten und gereinigten Häute werden nun denjenigen Operationen unterworfen, welche eine Lockerung der Zellsubstanz bezwecken, in der die Haarwurzeln eingebettet sind, um später auf mechanische Weise Haare und Epidermis von der Haut trennen zu können. Eine der ältesten Methoden, die auch noch jetzt, wenngleich mit mehr Vorsicht als früher zu diesem Zweck befolgt wird, ist

das Kalken. Dieses geschieht durch Einweichen der Häute in Kalkmilch, wozu man sich eigener Behälter, der Kalkgruben, Aescher, bedient, die etwas in die Erde eingelassen, massiv erbaut, inwendig gut cementirt sind und am Boden den Abfluß der Kalkmilch nach dem Gebrauch gestatten. Die Menge des Kalks für diese Aescher ist in verschiedenen Gerbereien verschieden und von der Dicke der Häute abhängig; auch enthält jeder Aescher, von denen man 5 bis 12 haben muß, eine verschieden concentrirte Kalkmilch; aber ungefähr rechnet man für 30 Rindshäute oder die verhältnißmäßige Zahl kleinerer Felle 1 Cubikfuß Kalk und vertheilt ihn so, daß auf das erste Drittheil der Aescher $^1/_5$, auf das zweite $^3/_{10}$, auf das dritte $^5/_{10}$ Kalk kommen.

Zuerst werden die Häute in den schwächsten Aescher gelegt; sie bleiben darin je nach Umständen 6 bis 8 Tage, während die Kalkmilch häufig mittelst der Aescherstange aufgerührt wird, um den sich zu Boden setzenden Kalk zwischen den Fellen gleichmäßig zu vertheilen; darauf werden sie in immer stärkere Aescher gelegt und bleiben darin je nach Beschaffenheit der Häute so lange liegen, bis sich ihr Haar, jedoch noch mit einigem Widerstande, ablösen läßt. Länger dürfen die Häute nicht im Aescher bleiben, da sonst eine Zerstörung der Lederhaut erfolgt. Leichtere Häute bedürfen 14, schwerere bis 21 und mehr Tage, bis sich ihre Haare ablösen, bis sie gar sind.

Die garen Häute werden mit der Aescherzange aus dem Aescher genommen und in Wasser gewaschen; allein es gelingt nicht, dadurch allen Kalk, der sich in die Poren der Haut gesetzt hat oder auch mit dem Fett darin als schwerlösliche Kalkseife vereinigt ist, zu ent-

fernen, und doch muß er daraus möglichst abgeschieden werden, da er die Einwirkung des Gerbmaterials auf die Haut erschwert und von nachtheiligem Einfluß auf die Güte des Leders ist. Um dieses zu erreichen, weicht man nach der alten Methode die aus dem Aescher genommenen und mit Wasser gewaschenen Häute in mit Tauben-, Hühner- oder Hundeexcrementen gemengtem Wasser 6 bis 10 Tage lang ein, wobei in Folge einer gegenseitigen Zersetzung der in den Excrementen enthaltenen Ammoniaksalze und des Kalks der Häute in Wasser lösliche Kalksalze und theilweis freies Ammoniak oder lösliche Ammoniaksalze sich bilden, mithin der Zweck vollständig erreicht wird. Anstatt der Excremente wendet man neuerdings in Paris und hier und da in England zur Entfernung des Kalks die Extraction der Häute mit verdünnter Salzsäure mit Erfolg an; weniger empfehlenswerth ist verdünnte Schwefelsäure, da diese nicht wie jene mit Kalk ein leicht in Wasser lösliches Salz bildet. Endlich entfernt Turnbull den Kalk, indem er die Häute mit dünnen Zuckerlösungen macerirt, wobei sich in Wasser löslicher Zuckerkalk bildet, der leicht auszuwaschen ist.

Anstatt des Kalks kann man zum Vorbereiten der Häute für die Enthaarung auch einen Aescher von Kalk und Holzasche anwenden, in welchem Falle das sich bildende Aetzkali lösend und lockernd auf die Haut einwirkt, oder man benutzt nach Böttger den Kalk der Gasreinigungsapparate, den Gas- oder Grünkalk. Er enthält gewöhnlich Aetzkalk, kohlensauren, unterschwefligsauren, schwefligsauren und schwefelsauren Kalk, Einfach-Schwefelcalcium, Calcium-Sulfhydrat und Cyancalcium. Von diesen Bestandtheilen wirken nur die zwei letzten energisch auf die Haare der Haut; Calciumsulfhydrat löst sie schon nach wenigen Stunden, Cyancalcium macht sie mürbe, und da sich beide Salze leicht in Wasser lösen, so hat Lindner vorgeschlagen, anstatt des Gaskalks einen wäßrigen Auszug desselben zum Enthaaren der Felle zu verwenden. Wegen des Gehalts von Cyancalcium im Gaskalk hat man sich zu hüten, ihn mit sauren Lösungen, etwa mit saurer Lohbrühe zu übergießen, da sich bedeutende Mengen Blausäure entwickeln würden. In Gerbereien, in denen Gaskalk verwendet werden soll, müssen die Kalkgruben stets in gehöriger Entfernung von den Lohkasten angelegt sein.

Derselbe Stoff, der im Gaskalk hauptsächlich die enthaarende Wirkung auf die Haut ausübt, das Calcium-Sulfhydrat, ist auch in dem sogenannten Rusma, einem Gemenge von 9 Th. Kalk und 1 Th. Operment (Bd. I. S. 666) enthalten. Häute kleinerer Thiere lassen sich leicht enthaaren, wenn man sie mit dem mit Wasser zu einem Brei angeriebenen Rusma auf ihrer Haarseite einreibt; nur das Calciumsulfhydrat, aus der Zersetzung des Operments mit dem Kalk gebildet, ist hier wirksam, nicht das darin enthaltene Arsen.

Die Methode des Kalkens wird zuweilen ersetzt durch die

Behandlung mit Säuren. Die Einwirkung von Säuren auf die Haarwurzeln und die Oberhaut ist lange gekannt; Kalmücken und Tartaren verwenden zum Enthaaren ihrer Felle saure Milch; man hat eine gegohrene, jedenfalls Essigsäure oder Milchsäure enthaltende Flüssigkeit aus Gersten- und Reismehl dazu verwendet und in gleicher Weise lassen sich verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure u. a. dazu benutzen. Durch die stärkeren Mineralsäuren schwillt aber gleichzeitig die Haut so sehr auf, daß sie nur ein sehr lockeres Leder geben würde, und daher sind diese hierzu ausgeschlossen, nicht die organischen Säuren; sie werden in Frankreich, Belgien und Deutschland ganz wie die Aescher in verschiedenen Concentrationen angewendet. Man legt die Häute in die Beizfässer, Stinkbottiche, in denen verschiedene Mengen von Gerstenschrot oder Weizenkleie mit etwas Sauerteig in warmem Wasser eingerührt worden, hebt sie täglich zweimal aus der sauren Flüssigkeit heraus, bringt sie in immer concentrirtere Gährungsflüssigkeiten, erwärmt diese einige Male durch Nachfüllen von heißem Wasser, legt die Häute wieder hinein, schlägt sie dabei täglich zweimal auf und fährt so fort, bis sich die Haare davon loslösen lassen. Obgleich diese Methode der Enthaarung mittelst gegohrener, Essigsäure und Milchsäure enthaltender Flüssigkeiten kostspieliger als das Kalken ist, so bietet sie doch weniger wie dieses die Gefahr einer Zerstörung der Haut und wird deshalb vielfach ausgeführt.

Das Schwitzen. Durch den Schwitzproceß wird eine gelinde Fäulung der Häute herbeigeführt, in Folge derer sich ihre Oberhaut löst, ihre Poren sich öffnen und demnächst ihre Haare leicht abschaben lassen. Die eingeweichten Häute werden der Länge nach mit der Fleischseite nach innen zusammengeschlagen, zu mehreren in eine Grube oder einen Kasten, den Schwitzkasten, gelegt; sie fangen darin bald an zu stinken und erwärmen sich in Folge der beginnenden Fäulniß, die durchaus nicht zu weit fortschreiten darf, da sie eine Zerstörung der eigentlichen Lederhaut veranlassen würde. Es ist nothwendig, die Häute täglich wenigstens zweimal zu untersuchen, ob sich die Haare von ihnen trennen lassen, und sobald dieses der Fall ist, sie herauszunehmen; auch ist es zu empfehlen, den Fäulungsproceß dadurch zu verlangsamen, daß man (wie in Frankreich allgemein) die Fleischseite der Häute vor dem Einlegen in die Schwitzkasten mit Salz bestreut, denn dann findet man leichter den richtigen Zeitpunkt für die Enthaarung der Felle, als wenn die Fäulung rasch verläuft.

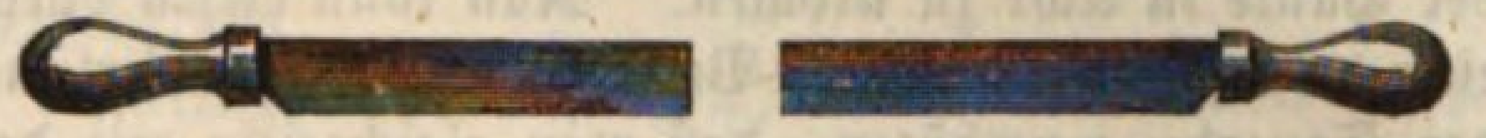
Anstatt das Schwitzen der Häute in Kasten und Gruben vorzunehmen, legt man sie an manchen Orten zwischen Stalldünger gepackt in Haufen, die schließlich ganz mit Stalldünger bedeckt werden müssen; auch hier tritt die Fäulung bald ein und verläuft rasch, so daß das ganze Verfahren eine sorgfältige Beachtung hinsichtlich seiner Unterbrechung erfordert. Die Gefahr einer Zerstörung der Lederhaut ist bei diesem Verfahren noch weit größer als bei dem vorigen; sie ist dagegen sehr gering bei dem zuerst von Dellut in Frankreich und jetzt überall häufig ausgeführten Schwitzen der Häute in Dampf; man hat dabei nur genau die Temperatur des Dampfs zu reguliren, da zu heißer Dampf bei seiner Condensation mit der leimgebenden Hautsubstanz leicht Gallertlösung bilden würde. Die eingeweichten Häute werden in luftdicht schließende Zimmer oder passende Behälter mit doppeltem Boden gelegt oder gehängt;

der obere Boden muß durchlöchert sein. Wird zwischen diese Böden Wasserdampf in dem Maße geleitet, daß die Behälter stets gleichmäßig eine Temperatur von 20 bis 27° C. besitzen, so ist in etwa 24 Stunden der Proceß des Schwitzens beendet.

In Amerika, namentlich Newyork, New-Hampshire und dem nördlichen Pennsylvanien ist das kalte Schwitzen zu dem Zweck der Enthaarung gebräuchlich; es bietet vor allen anderen Methoden die Vortheile eines geringeren Verlustes an Lederhaut, also einer Vergrößerung der Lederausbeute, und verlangt nicht das vorhergehende Reinigen und Walken der Häute. Bei dem Verfahren entwickelt sich niemals Ammoniak, es tritt keine faule Gährung ein; die Wirkung wird einfach hervorgerufen durch das Erweichen der Oberhaut und Schwellen und Lockern des die Haarwurzeln umgebenden Gewebes durch feuchte Luft. Die Vorrichtungen zu diesem Verfahren bestehen zunächst in einem massiven, ziemlich tief in die Erde eingelassenen Raum mit zwei Thüren, von denen die äußere doppelt und mit Lohe gefüttert sein muß, um den Einfluß äußerer Luft auf die innere abzuhalten. Vom Boden des Raumes geht ein 6 bis 8 Fuß langer Canal aus, der schwach nach unten gesenkt 3 bis 4 Fuß tief in der Erde liegen, an seinem Ende aber zu Tage treten muß; er dient als Drainröhre, um condensirtes Wasser aus dem Raume zu entfernen, aber auch, mit einem am Dach des Raumes seitwärts angebrachten Ventilator correspondirend, als Leitungsröhre, um die Luft im Raume zu ersetzen. Das Dach des Raumes ist mit Erde bedeckt, um gleichmäßige Temperatur im Raume zu haben; es liegt am besten mit dem Erdboden gleich, denn es läßt sich dann an einzelne seiner Stellen mittelst Röhren am leichtesten Wasser leiten, das beim Gebrauch in das Innere des Raumes in sehr feinen Bläschen als kalter Dampf eintreten muß und die Luft feucht erhält. Die eingeweichten Häute werden an mit Haken versehenen Stangen nahe der Decke des Raumes gehängt, und da ihr oberes, den eindringenden Dampfbläschen am nächsten stehendes Ende am ersten zur Enthaarung geschickt wird, so werden sie nach einigen Tagen umgekehrt aufgehängt, überhaupt aber so lange in dieser feuchten Luft gelassen, bis sie sich enthaaren lassen. Dieses findet je nach der Dicke der Häute in 6 bis 12 Tagen Statt, wenn im Raume stets die geeignetste Temperatur von 8 bis 14° C. bei hinreichender Feuchtigkeit geherrscht hatte. Um die Temperatur zu reguliren, muß beim Fallen derselben der Ventilator theilweis verschlossen, beim Steigen über 14° aber mehr Wasser in den Raum gelassen werden, das durch seine Verdunstung die Temperatur erniedrigt.

Das Enthaaren. Die durch Kalken, Schwitzen oder durch Behandlung mit Säure zur Enthaarung vorbereiteten Häute werden mit der Haarseite nach oben und den Strich der Haare aufwärts auf den Schabebaum (Fig. 719) gelegt und mit dem stumpfen Schabemesser (Fig. 720) von ihren Haaren befreit, abgepält. Die Häute werden darauf wieder gewässert, mit der Narbenseite nach unten auf den Schabebaum geschlagen und von dem noch anhängenden Fleisch sorgfältig mit dem Scheer- oder Firmeisen (Fig. 721) gereinigt. Dieses, ein langes gerades scharfes Messer, wird von dem seitwärts am horizontal stehenden Schabebaume stehenden Arbeiter an beiden Griffen gefaßt und von rechts nach links gezogen, während es mit der Schneide

Fig. 721.



an dem wegzunehmenden Fleische anliegt. Die Häute sind dann zum Schwellen geeignet; nur wenn sie Ungleichmäßigkeit in der Dicke zeigen, wie die größeren Häute es gewöhnlich thun, so werden sie noch mit dem Glättstein (Fig. 722) auf dem Schabebaume geglättet. Der Glättstein ist ein etwa 1 Zoll dicker Sand-

Fig. 722.



stein, der der Wölbung des Schabebaums angepaßt und mit Handhaben versehen ist; es werden die gewässerten Häute mit der Narbenseite nach oben auf den Schabebaum gelegt und hier auf der Narbenseite mit dem Glättstein wiederholt überstrichen.

Das Schwellen. Es bezweckt ein Aufgehen oder Auftreiben der Haut, damit sie beim nachfolgenden Gerbeproceß den Gerbstoff um so leichter, gleichmäßiger und in größerer Menge aufnehme, also auch dickeres Leder liefere, weil eine größere Menge Gerbstoff hineintritt und dadurch ein Zusammenziehen der Fasern in ihren früheren Zustand selbst beim Trocknen verhindert wird. Diejenigen Häute, welche ein weiches, biegsames Leder liefern sollen und durch Schwitzen für die Enthaarung vorbereitet wurden, werden meistens des Schwellens bedürfen, ebenso diejenigen, welche für gleichen Zweck gekalkt und nicht durch Behandlung mit Säuren vom aufgenommenen Kalk befreit wurden; dagegen sind Häute, welche mit verdünnter Schwefelsäure oder im Gerstenschrotbade entkalkt sind, in der Regel schon genug aufgequollen und bedürfen des Schwellens nicht; dieses war schon bei ihrer Vorbereitung zur Enthaarung geschehen.

In England wird das Schwellen der enthaarten, rein gemachten Häute, Blößen, häufig dadurch erreicht, daß man sie zu mehreren in die Schwellbottiche legt und sie darin mit $^1/_{1000}$ Schwefelsäure enthaltendem Wasser übergossen unter öfterem Umwenden je nach Dicke der Häute etwa 24 Stunden liegen läßt. An anderen Orten geschieht das Schwellen in der weißen Schwellbeize. Diese aus 100 Pfd. Gerstenschrot, 5 bis 6 Pfd. Sauerteig und Wasser bestehende Beize wird in den Schwellbottichen auf etwa 25° C. erwärmt; die Häute werden hineingelegt, einige Male täglich aufgeschlagen und wieder eingesetzt, bis sie nach einigen Tagen hinreichend aufgetrieben sind. Die Schwellung der Häute, welche mit der Zeit auch in Wasser allein stattfindet, dann aber von fauliger Gährung begleitet sein würde, wird nach dem ersteren Verfahren durch die Schwefelsäure, nach dem letzteren durch die beim Gähren

des Gerstenschrotes sich bildende Essigsäure resp. Milchsäure begünstigt und schneller erreicht.

Da ein übermäßiges Schwellen der Häute zwar ein dickes, aber weniger dichtes und festes Leder ergiebt, so hat man sich sorgfältig vor einem zu starken Aufschwellen der Häute in Acht zu nehmen. Man kann dieses durch eine dadurch zu erzielende Verlangsamung der Wirkung der Sauerbeize verhüten, daß man gleichzeitig mit der Beize etwas Gerbstoff auf die Haut einwirken läßt, und verwendet deshalb eine saure Lohbrühe aus alter Lohe, die aus der von gegerbten Häuten geleerten Lohgrube genommen ist; sie enthält in Folge der Zersetzung der Lohe Essigsäure, außerdem Gerbstoff, Gallussäure und extractive Stoffe, welche letztere ihr eine rothe Farbe ertheilen und ihren Namen: rothe Schwellbeize rechtfertigen. Mit dieser füllt man eine Reihe von Bottichen in der Weise, daß man sie in dem ersten mit etwa $^3/_4$ Th., in dem letzten gar nicht mit Wasser verdünnt; dann werden je 8 bis 10 erweichte Häute mit der Fleischseite nach oben zuerst in die dünnste oder todte Beize, nach einigen Tagen in eine concentrirtere und so fort in immer concentrirtere Beize gebracht, bis sie in dem letzten Bottich angekommen sind oder den gewünschten Grad der Schwellung erreicht haben. Dieses wird in etwa 2 bis 3 Wochen geschehen sein, wenn die Häute täglich zweimal, zuletzt einmal herausgenommen werden und jedesmal etwa 3 Stunden lang abtropfen, bevor sie wieder in die Beize kommen. Um einen starken Grad der Schwellung zu erreichen, werden die Häute auch wohl schließlich noch in eine mit Schwefelsäure versetzte rothe Schwellbeize gebracht und darin mehrere Tage liegen gelassen.

Bis zu welchem Grade die Schwellung der Haut getrieben werden muß, hängt theils von dem damit vorzunehmenden Gerbverfahren, theils von der Beschaffenheit ab, welche das daraus bereitete Leder besitzen soll. Die Erfahrung giebt die sichersten Anhaltspunkte für Beurtheilung der Beendung des Schwellprocesses.

Das Gerben. In der Lohgerberei werden zum Gerben der Häute gerbstoffhaltige Materialien, vorzugsweise Eichenrinde, Knoppern, Weidenrinden, Sumach, Erlenrinden verwendet. Das Gerben mit diesen Stoffen verlangt, nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt, eine geraume Zeit; es sind fast drei Jahre nöthig, um starkes Sohlleder gar zu machen, und da das Gerben demnach ein großes Betriebscapital erfordert, so sind alle Verbesserungen in der Gerberei hauptsächlich darauf gerichtet gewesen, die lange Dauer des Processes abzukürzen. Doch ist das im Allgemeinen immer nur auf Kosten der Qualität des Leders gelungen, und wenn es sich darum handelt, ein schönes und brauchbares Leder zu erzeugen, so wendet man auch jetzt noch die älteren langdauernden Methoden an. Diese sind:

1) Das Einsetzen oder Versetzen in der Lohgrube, wobei Blößen und Lohe mit Wasser zusammengebracht werden und die Lohbrühe sich durch langsame Extraction der Lohe bildet.

2) Das Gerben in der Lohbrühe oder Farbe, wobei man zuerst ein wäßriges Extract der Gerbstoffe bereitet und dieses mit den Häuten zusammenbringt.

Da der Gerbstoff nur in Lösung auf die Haut wirkt, so muß nach der zweiten Methode die Gerbung rascher verlaufen, als nach der ersten; aber doch wird neben der zweiten, der Schnellgerberei, auch die erste Methode befolgt, da sie ein vorzüglich haltbares Leder, namentlich aus dicken Häuten, liefert.

Das Verfahren beim Einsetzen oder Versetzen in der Grube ist folgendes: Man legt auf den Boden der etwa 8 Fuß tiefen, ausgemauerten oder mit Holz bekleideten Loh- oder Versetzgruben eine etwa $^1/_4$ Fuß dicke Schicht bereits gebrauchter Eichenrinde, Lohe, darauf eine dünne Lage frische Lohe, breitet darüber eine Haut, legt auf diese wieder eine $1^1/_4$ Zoll dicke Lohschicht und fährt so mit Haut und Lohschicht abwechselnd fort, bis die ungefähr 70 bis 80 Häute fassende Grube gefüllt ist. Das Ganze wird mit einer dicken Lohschicht, dem Hut, zugedeckt, dann die Grube mit Wasser gefüllt und, mit Brettern zugelegt, 4 bis 6 Wochen in Ruhe gelassen. Der Gerbstoff, der während dieser Zeit aus der Lohe gezogen wird und sich mit den Häuten vereinigt, reicht jedoch nicht hin, diese vollständig in Leder zu verwandeln. Deshalb wird nach Verlauf der angegebenen Zeit, in welcher die Lohe erschöpft sein wird, die Grube entleert, die erschöpfte Lohe entfernt, indem man sie sorgfältig von den Häuten abklopft, diese aber zum zweiten Versetzen mit frischer Lohe in umgekehrter Reihenfolge wieder in die Grube gelegt, damit so die früher zu oberst befindlichen, am wenigsten garen Häute auch mit gesättigter Gerbstofflösung in Berührung kommen. Nach 3 bis 4 Monaten wird die Lohe der Grube in gleicher Weise erneuert, es findet abermals eine Umschichtung, ein Versetzen der Häute Statt und dieses wird nach mehreren Monaten vielleicht noch einmal oder öfter, jedenfalls so oft wiederholt, bis die Häute gar sind.

Die Gare des Leders giebt sich aus der gleichmäßigen Beschaffenheit seiner Querschnittfläche, sowie daran zu erkennen, das es beim Schaben mit dem Messer leicht faserig wird, keine fleischigen oder hornartigen Streifen besitzt und bei langsamem Biegen auf der Narbe nicht bricht. Ochsenhäute zeigen diese Eigenschaften nach $1^1/_4$ bis 2 Jahren, Rinder- und Kalbfelle nach 2 bis 6 Monaten.

Zum Gerben in der Lohbrühe muß man zunächst die Lohbrühe darstellen, deren Anwendung zuerst von Séguin empfohlen worden ist. Um sie mit kaltem Wasser möglichst concentrirt zu gewinnen, bringt man gemahlene Lohe in ein System von Auslaugebottichen. In den ersten am höchsten stehenden Bottich fließt direct Wasser; es nimmt die löslichen Bestandtheile der darin enthaltenen Lohe auf, fließt beim Nachfließen von Wasser in den zweiten Bottich, extrahirt auch die hierin enthaltene Lohe und fließt weiter, bis es als concentrirter Lohauszug im letzten Bottich ankommt. Um mit heißem Wasser die Lohe zu erschöpfen, leitet man Dampf in die mit Lohe und Wasser gefüllten Bottiche; die entstehende Lohbrühe kann in jeder beliebigen Concentration gewonnen werden. Die beste Methode der Gewinnung von Lohbrühe ist jedenfalls die durch Extraction der Lohe mittelst der Real'schen Presse, eines großen Ver-

drängungsapparats, welcher doppelte Boden besitzt, von denen der untere in einen Trichter ausläuft, der darüber liegende durchlöchert ist. Der Apparat wird mit gemahlener, angefeuchteter Lohe gefüllt, luftdicht mit einem Deckel verschlossen, in dem ein 20 bis 30 Fuß langes Rohr steckt; durch dieses Rohr wird der Apparat mit so viel Wasser gefüllt, daß es noch bis oben in die Röhre hinauf reicht und, durch den starken Druck dieser Wassersäule durch die Lohe getrieben, unten als concentrirte Lohbrühe abfließt, wenn für stetes Füllen der langen Röhre durch nachfließendes Wasser gesorgt wird.

Die Lohbrühe wird statt aus Eichenrinde auch aus Weidenrinde, Knoppern, Sumach, Aeckerdoppen u. a. dargestellt; ferner aus Dividivi bei möglichst sorgfältigem Luftabschluß, um eine sonst erfolgende starke Färbung der Lohbrühe zu vermeiden, aus Kino und Catechu, jedoch nur durch Lösen derselben in kaltem Wasser. Die Quantität des Gerbmaterials, welche extrahirt werden muß, um eine bestimmte Anzahl Häute in nachfolgender Weise zu gerben, ist nach Qualität der Häute verschieden und wird am besten durch praktische Erfahrung ermittelt. Danach bedürfen schwere Häute die Lohbrühe vom Doppelten ihres Gewichts Eichenrinde; leichtere nur 1,6 bis 1,8, von Sumach, Aeckerdoppen, Dividivi oder Catechu weit weniger.

Die fertige Lohbrühe wird in mehrere entweder nur mit Lehmboden versehene, oder besser mit Steinen ausgemauerte, cementirte, auch wohl mit Asphalt und Sand ausgegossene Gruben vertheilt und hierin mit verschiedenen Mengen Wasser vermischt, so daß die erste Grube sehr schwache, die folgenden immer stärkere, die letzte aber ganz concentrirte Lohbrühe enthält. Die Häute werden zuerst in die schwächste Lohbrühe auf einander gelegt und bleiben darin 2 bis 3 Tage bei öfterem Herausnehmen und Umrühren der Lohbrühe; es wird ihnen Farbe gegeben. Gerbung der Häute findet hier nur in geringem Grade Statt und darf auch nur allmälig und nicht durch Einlegen der Häute in concentrirte Brühe sogleich erzielt werden, da sie sonst bloß an der Oberfläche erfolgen und nur schwer auf die inneren Theile der Häute sich erstrecken würde. Die Häute werden darauf in immer stärkere Brühen gebracht, bleiben darin immer längere Zeit liegen, werden nicht mehr so oft wie zu Anfang herausgehoben und umgelegt, kommen schießlich in der letzten, mit concentrirter Brühe gefüllten Grube an und bleiben in dieser bis zu ihrer vollständigen Gare. Ochsenhäute erreichen diese etwa in 4 bis 8, Kuh- und Roßhäute in 3 bis 6, Kalbfelle in 1 Woche, also in einer viel kürzeren Zeit als beim Gerben durch Versetzen in der Grube, weshalb dieses Verfahren im Gegensatz zu jenem Schnellgerberei genannt ist; sie gestattet dem Fabrikanten in Rücksicht auf jenes Verfahren eine nicht unbeträchtliche Ersparung an Capital, Zinsen und Raum und liefert, wenn auch mit etwas vermehrten Kosten an Arbeitslohn, ein vortreffliches Leder mit verhältnißmäßig wenigem Gerbmaterial.

Nicht selten wird die Schnellgerberei mit der des Versetzens in der Grube verbunden, besonders wenn dickes Sohlleder fabricirt wird. Dann bringt man die Häute aus der Lohbrühe in Gruben, schichtet sie mit Lohe, deckt die Grube mit Lohe zu und läßt sie mit der nöthigen Menge Wasser angefeuchtet hierin bis zur vollständigen Gare liegen; zuweilen muß die Lohe noch einmal durch frische ersetzt werden, in der Regel genügt aber eine Schichtung mit guter Lohe, und selbst das stärkste Sohlleder kann in dieser Weise in 6 Monaten gegerbt sein.

Vielfache Abänderungen, welche diese alten Gerbmethoden besonders in den letzten 20 Jahren erlitten haben, sind nicht immer Verbesserungen gewesen. Hauptsächlich haben sie eine Verkürzung der Dauer des Gerbprocesses zu bezwecken gesucht, nicht selten auf Kosten der Güte des Leders, oder in einer Weise, welche für die Praxis nicht ausführbar war. Die meisten Fabrikanten sind daher immer noch bei den alten Methoden geblieben oder wieder zu ihnen zurückgekehrt, da sie bei allen ihren Mängeln erfahrungsmäßig ein gutes Leder liefern. Viele haben aber auch nicht ohne Nutzen die vorgeschlagenen Abänderungen des Gerbverfahrens geprüft, wirkliche Verbesserungen herausgefunden, eingeführt und die Lederindustrie durch verbesserte Gerbmethoden gehoben, die eine kurze Beschreibung hier finden müssen.

Um die Häute möglichst viel und gleichmäßig mit der Lohbrühe in Berührung zu bringen und dadurch ihre Gerbung zu beschleunigen, empfiehlt Ogereau, die Schichtung der Häute mit Lohe in Gruben vorzunehmen, welche inwendig etwas über ihrem Boden einen zweiten durchbrochenen oder geflochtenen Boden besitzen; es soll dieser ein langsames Abfließen und Ansammeln der in den Gruben nach Zusatz der nöthigen Wassermenge sich bildenden Lohbrühe in den unteren Theil der Grube bezwecken, so daß sie täglich mehrere Male mittelst Pumpen wieder oben in die Gruben über die geschichteten Häute gegossen werden und von Neuem durchlaufen kann, bis die Lohe erschöpft ist oder die Häute gar sind. Bei monatlicher Erneuerung der Lohe ist hiernach bei Anwendung der gewöhnlichen Gewichtsmengen die Gerbung in etwa 4 Monaten beendet. Zu gleichem Zweck wendet Squire eine vertical liegende, durchlöcherte, langsam rotirende Trommel an, die in 4 zur Aufnahme der Häute dienende Abtheilungen getheilt ist, mit ihrer Achse in geeigneten, an den Seiten der Gruben angebrachten Lagern ruht und so in der Lohbrühe der Grube sich bewegt, daß sie bei einer Geschwindigkeit von einer Umdrehung in 2 bis 3 Minuten nur bis zur Achse eintaucht und die Häute abwechselnd der Lohbrühe und der Luft aussetzt.

Eine verbesserte Anwendung rotirender Maschinen zur möglichst vielseitigen Berührung der Häute mit der Lohbrühe haben sich J. und G. Cox patentiren lassen. Mit Hülfe ihrer Maschinen tauchen die Häute abwechselnd in die Lohbrühe, werden stets aus derselben herausgezogen und entweder auf einander gelegt, damit sie einen Druck auf einander ausüben, oder fortwährend lang herabhängen gelassen. Im letzteren Falle erleiden die Fasern der Haut durch die Schwere der letzteren eine gewisse Spannung, wodurch die Poren etwas eingehen und von der eingesogenen Flüssigkeit zum Theil ebenso entleert werden, wie sie es im ersteren Falle durch den eigenen Druck der Häute werden. Wenn die Häute dann wieder in die Lohbrühe eintauchen, saugen ihre Poren vermöge ihrer Capillarkraft eine neue, frische

Quantität Lohbrühe ein und die Gerbung erfolgt ziemlich rasch. Ein abwechselndes Eintauchen und Auspressen der Häute sucht man zuweilen dadurch zu erreichen, daß man die wie ein endloses Gewebe zusammengenähten Häute, aus der Lohbrühe gezogen, durch zwei rotirende eiserne Walzen laufen läßt, sie also auspreßt und dann wiederum eintaucht. Die Walzen werden über der Lohgrube angebracht; sie müssen bei der schädlichen Einwirkung des Eisens auf Leder die obere mit Flanell, die untere mit Roßhaargewebe umhüllt sein und dürfen nicht zu nahe gestellt sein, da sie sonst einen zu starken Druck auf die Häute ausüben, der die Absorptionsfähigkeit derselben für Lohbrühe eher vermindert als erhöht, also ihre Gerbung nicht fördert.

Cagswell hat zur Beschleunigung der Gerbung vorgeschlagen, die Häute, in Form eines vertieften Beckens neben einander auf Sägespäne gelegt, mit concentrirter Lohbrühe zu füllen. Die Lohbrühe gelangt, ihres Gerbstoffs größtentheils beraubt, allmälig durch die Haut in die Sägespäne, von diesen in darunter angebrachte Behälter und wird mehrere Male ersetzt, bis die Häute gar sind. Es erfolgt zwar in dieser Weise eine schnelle, aber ungleiche Gerbung der Haut, denn die mit der Lohbrühe nicht in Berührung zu bringenden Ränder der Häute werden gar nicht, die verschiedenen dünnen Stellen der Häute zu stark, die dickeren zu wenig gegerbt; daher findet diese Gerbung nur beschränkte Anwendung, zumal weil ihre Ausführung bei einigermaßen großem Umfange große Räumlichkeiten verlangt.

Die Beschleunigung des Gerbprocesses wird unter Anderem auch durch Aufheben des Druckes erreicht, den die Häute in den Gruben auf einander ausüben; er hindert das Eindringen der Lohbrühe in die Poren der Häute. Roffiter wendet bei seinem patentirten Verfahren ein in den Gruben stehendes Gestell mit über einander liegenden Rahmen an, legt auf jeden Rahmen eine einzelne Haut und läßt sie so bis zur Gare in der von Zeit zu Zeit zu ersetzenden Lohbrühe. Es können zwar in dieser Weise nicht so viele Häute als bei dem gewöhnlichen Verfahren in der Grube liegen, allein die Gerbung erfolgt viel rascher, so daß nach Roffiter's Methode in einer gegebenen Zeit doch viel mehr Häute als nach der gewöhnlichen gar werden.

Berenger und Sterlingue beschleunigen die Gerbung ohne Anwendung von Maschinen in folgender Weise: Eine Reihe von Gruben, deren jede einen vertical stehenden, mit durchlöchertem Boden versehenen hölzernen Cylinder enthält, wird in der Weise angelegt, daß Lohbrühe aus der ersten Grube beim Zufluß von neuen Mengen mittelst passend angelegter Verbindungsröhren, in die zweite gelangen kann. Im hölzernen Cylinder jeder Grube liegen die Häute mit Lohe geschichtet; man gießt in die erste Grube Wasser, läßt es einige Zeit darin stehen, gießt dann so viel concentrirte Lohbrühe dazu, daß die entstandene schwache Lohbrühe der ersten Grube in die zweite Grube abfließen muß, läßt wieder einige Zeit stehen, gießt dann in die erste Grube wieder neue concentrirte Lohbrühe, so daß ihre schwächere Lohbrühe in die zweite Grube, deren noch schwächere in die dritte abfließen muß, und wiederholt das Zufließenlassen starker Lohbrühe in die erste Grube in passenden Zwischenräumen so lange, bis die ganze Reihe der Gruben mit der Lohbrühe gefüllt und diese schließlich in allen Gruben gleich concentrirt ist. Die Häute werden in dieser Weise ohne große Handarbeit etwa in 4 Monaten gar, wenn die Zeiträume zwischen jedesmaligem Zufließen neuer Lohbrühe nicht über 14 Tage betragen.

Hydrostatischer Druck ist schon 1823 von Spilsbury zur Beschleunigung des Eindringens von Lohbrühe in die Häute benutzt worden; er wendet drei hölzerne Rahmen von Gestalt der Häute an, die durch Schrauben mit einander luftdicht zusammengepreßt werden können; wenn zwischen dem ersten und zweiten, ebenso zwischen dem zweiten und dritten Rahmen je eine Haut eingeklemmt ist, so läßt er zwischen beide Häute aus einem sehr hoch liegenden Behälter Lohbrühe durch eine lange Röhre zufließen, während die darin enthaltene Luft aus einem geöffneten Hahn ausströmt. Dieser wird geschlossen, sobald sich der gebildete Sack mit Lohbrühe gefüllt hat, aber die Einflußröhre der Lohbrühe bleibt offen und durch die dadurch erhaltene Flüssigkeitssäule wird je nach ihrer Höhe ein solcher Druck auf den Inhalt des Sackes ausgeübt, daß die Lohbrühe die Häute durchdringt und ihnen dabei ihren Gerbstoff abgiebt. Die Gerbung ist als beendet anzusehen, sobald die durch die Häute sickernde Lohbrühe einen gleichen Gerbstoffgehalt, wie die zur Gerbung verwendete besitzt. Aber dieses Verfahren, so sehr es den Gerbproceß auch beschleunigt, hat seine Mängel; abgesehen davon, daß es bei der verschiedenen Größe der Häute eine große Anzahl verschiedener Rahmen bei einem nur irgend umfangreichen Betrieb erfordert und dadurch kostspielig wird, läßt es den zwischen den Rahmen eingeklemmten Rand der Häute ganz ungegerbt, also verloren gehen, und verursacht ein ungleichmäßiges Gerben bei der ungleichen Dicke der Häute. Im Wesentlichen dasselbe Verfahren ist neuerdings wieder von Soutelet in Paris als neu empfohlen. Es unterscheidet sich von dem von Spilsbury nur dadurch, daß nach dem Durchgange der Gerbflüssigkeit noch eine Leimlösung durch die Häute getrieben wird, wodurch im Innern der Häute noch eine lederartige Substanz entstehen soll.

Von W. Drake ist diese Art der Schnellgerberei dahin abgeändert worden, daß er nur solche Häute anwendet, die schon einige Zeit in schwacher Lohbrühe gelegen, also schon einen gewissen Grad der Gerbung erfahren haben; anstatt sie in Rahmen einzuklemmen, läßt er je zwei zu einem wasserdichten Sack zusammennähen, hängt die nur mit einer zollweiten Oeffnung versehenen Säcke reihenweise an Gestelle und füllt sie mit Lohbrühe. Schon nach kurzer Zeit sickert die Brühe durch die Säcke, fließt in darunter gestellte Behälter ab und wird wiederholt in die Säcke zurückgegossen, bis sich die Häute ziemlich fest und hart anfühlen und gleichmäßig gegerbt erscheinen. Darauf wird das bis dahin gelüftete Local geschlossen, allmälig auf 65° erwärmt und auf dieser Temperatur erhalten, bis die Häute stellenweis sich zu schwärzen beginnen und die durchsickernde Lohbrühe dieselbe Stärke, wie die in den Säcken enthaltene besitzt; durch ein in jeden Sack gebohrtes Loch wird dann die darin enthaltene Lohbrühe

abgelassen, darauf der Sack auseinandergeschnitten und die Häute getrocknet. Obgleich bei diesem Verfahren die Gerbung der Häute in eben so viel Tagen als nach dem gewöhnlichen in Monaten erfolgen soll, so läßt es sich doch bei fabrikmäßigem Betrieb wegen der viel Kosten verursachenden Arbeit des wasserdichten Zusammennähens der Häute nicht mit Vortheil ausführen, zumal es, wie alle Verfahren der Gerbung mit hydrostatischem Druck, nicht das ungleichmäßige Gerben der stets ungleich dicken Häute vermeidet.

Das Gerben der Häute im luftleeren oder luftverdünnten Raum soll den Uebelstand des ungleichmäßigen Gerbens nicht haben. Knowlis und Duesburg spannen die Häute auf mit Haken versehene, kreuzweis stehende Stäbe, stellen sie, ohne daß sie sich berühren können, in luftdicht schließende Behälter, die oben mit einem luftdicht schließenden Deckel, an der Seite nahe dem oberen Rande mit Röhrenöffnungen versehen sind, aus denen nach sorgfältigem Verschluß mittelst einer zur Seite stehenden Luftpumpe die Luft aus den Behältern entfernt werden kann. Die Häute werden zunächst in dem Behälter mit Lohbrühe bedeckt, dann der Deckel luftdicht mittelst Schrauben auf den Behälter gelegt, aus diesem die Luft mittelst der Luftpumpe ausgepumpt. Nach 24-stündigem Liegen der Häute im luftleeren Raum wird in den Behälter wieder Luft eingelassen, die Lohbrühe abgelassen; nachdem die Häute drei Stunden mit der Luft in Berührung gewesen sind, werden sie wieder mit der Brühe übergossen und es wird abermals die Luft aus den geschlossenen Behältern ausgepumpt. Das Auspumpen und Zulassen der Luft, das Uebergießen und Ablassen der unter Umständen auch zu erneuernden Lohbrühe wird bis zur völligen Gare des Leders fortgesetzt.

Um die Behälter zur Aufnahme der Häute luftdicht zu erhalten, überzieht Knoderer die dazu dienenden eichenen Kasten oder Tonnen auf der Außenseite mit einer doppelten Schicht von Gutta-Percha, welche, durch Zusatz von leichtem Steinkohlenöl und Leinöl flüssig gemacht, mit einem Pinsel heiß aufgetragen und mittelst eines heißen Bügeleisens in das Holz gepreßt wird. Gleichzeitig verbindet er mit dem Gerben im luftleeren Raum eine in Zwischenpausen stattfindende und zuletzt fortdauernde rotirende Bewegung der Häute in der Lohbrühe und kürzt dadurch die Zeitdauer des Gerbens bedeutend ab.

Nach Clark soll die Gerbung außerordentlich beschleunigt werden, wenn die Häute, durch Kalken und Enthaaren auf die gewöhnliche Weise gereinigt, in eine Lösung von chromsaurem Kali gelegt und darin je nach ihrer Dicke 6 bis 12 Stunden lang bewegt werden. Darauf werden sie in fließendem Wasser gewaschen und auf gewöhnliche Weise gegerbt.

Carrière legt die rohen Häute, getrocknete oder gesalzene nach dem Aufweichen in Wasser, in eine Lösung von Grünspan oder Kupfervitriol und nimmt dabei auf 100 Pfd. Ochsenhäute 20 Lth., auf 100 Pfd. Kuhhäute 16 Lth. und auf 100 Pfd. Kalbfelle 12 Lth. Die Häute bleiben drei Tage in dem Bade und werden während der Zeit einmal tüchtig umgewendet. Nach dem Waschen in Wasser werden sie dann gekalkt und im Uebrigen auf gewöhnliche Weise behandelt.

Eine Methode zum Gerben mit Catechu wurde von Serruys in Brüssel beschrieben und ihm für England patentirt. Die Felle werden zuerst enthaart und dann auf folgende Art behandelt. Man bereitet eine Lösung von Catechu (Mimosa catechu), indem man 300 Pfd. derselben mit 570 Pfd. Wasser kocht. Diese Lösung bringt man etwa 30° C. warm in ein geeignetes Gefäß oder in eine Grube, sie genügt für 100 Kalb- oder andere Felle oder für ein Gewicht von 1000 bis 1500 Pfd. Die Felle legt man in die Catechulösung und hält sie darin ausgebreitet. Sie werden während den ersten 5 Tage mit täglichem Herausnehmen und Wiedereinlegen bearbeitet, wobei die Flüssigkeit jedesmal gut umgerührt wird. Während der folgenden 15 Tage nimmt man diese Operation nur alle drei Tage einmal vor. Darauf werden die Felle aus der Flüssigkeit genommen und an hölzernen Rahmen zum Trocknen ausgespannt. Man nimmt dann zwei Drittel der Flüssigkeit aus dem Behälter heraus, ersetzt sie durch Wasser und fügt gleichzeitig 40 Pfd. concentrirte Schwefelsäure zu. Die Felle werden nun in diese Mischung wieder eingebracht, indem man Sorge trägt, sie in derselben gut ausgedehnt zu erhalten. Am nächsten Tage nimmt man sie heraus, rührt die Flüssigkeit um, legt die Felle dann wieder hinein, läßt sie 48 Stunden darin, bringt sie dann auf hölzerne Rahmen zum Trocknen und legt sie 3 bis 4 Tage lang in Wasser, worauf der Proceß beendigt ist.

Wenn Häute zu gerben sind, muß die Catechulösung stärker gemacht werden und der Proceß dauert länger. Um 100 Häute oder schwere Felle zu 50 bis 80 Pfd. zu gerben, macht man eine Lösung von 2000 Pfd. Catechu in 4400 Pfd. Wasser. Die Häute werden in die Flüssigkeit eingelegt und in derselben ausgespannt erhalten. Man nimmt sie während der ersten 10 bis 12 Tage oder so lange, bis ihre Farbe gleichmäßig wird, täglich heraus, bearbeitet sie und bringt sie nach dem Umrühren der Flüssigkeit wieder ein. In den nächsten 32 Tagen werden die Häute an jedem achten Tag und während der darauf folgenden 45 Tage an jedem funfzehnten Tag herausgenommen, bearbeitet und wieder eingeführt. Dann entfernt man sie aus der Flüssigkeit und trocknet sie auf hölzernen Rahmen. Dem Inhalt der Grube fügt man dann eine Lösung von 92 Pfd. Alaun in 4400 Pfd. Wasser und 200 Pfd. concentrirte Schwefelsäure zu und mischt die Flüssigkeiten durch gutes Umrühren. Die Häute werden darauf wieder in diese Mischung gelegt, am nächsten Tage herausgenommen und bearbeitet, dann drei Wochen lang darin gelassen, worauf man sie herausnimmt, auf hölzernen Rahmen trocknet und die Flüssigkeit aus der Grube entfernt. Die Häute werden darauf wieder in die Grube gelegt, diese wird mit Wasser gefüllt und die Häute 4 bis 5 Tage in derselben liegen gelassen, worauf ihre Umwandlung in Leder beendigt ist. Statt des Alauns kann man auch Bittersalz anwenden, der Alaun macht aber erfahrungsgemäß die Häute härter. (Wagner's Jahresbericht 1855, 353.)

Außer diesen Methoden der Schnellgerberei werden noch andere vereinzelt ausgeführt, z. B. die auf dem Princip der Endosmose und Exosmose beruhende

von Turnbull, die Gerbung von vorher mittelst Stahlspitzen durchlöcherten Häuten, welche Schnyder patentirt ist. Nach ersterer wird die Beschleunigung des Gerbens durch den fortwährenden Austausch einer schwachen und starken Lohbrühe durch die Häute hindurch erzielt, nach letzterer aber durch die vielseitige Berührung der Lohbrühe selbst mit den inneren Theilen der Haut.

Zurichten. Bevor das nach irgend einer Methode gewonnene Leder in den Handel gebracht werden kann, muß es verschiedenen Operationen unterworfen werden, welche hauptsächlich bezwecken, ihm bei einer gewissen Festigkeit möglichste Geschmeidigkeit, sowie der Narbe ein besseres Aussehen zu ertheilen. Lohgares Sohlleder, aus Ochsen- und Kuhhäuten gefertigt, wird zu diesem Zweck zunächst durch Waschen mit Wasser von etwa anhängender Lohe gereinigt, dann zum Austrocknen im Sommer in gut ventilirten, gegen Sonne geschützten, im Winter aber in mäßig erwärmten, am besten mit warmer Luft geheizten Räumen aufgehängt. Nur allmälig darf das Trocknen des Leders erfolgen, da es bei raschem Trocknen in heißen Räumen wegen ungleicher Zusammenziehung seiner Außen- und Innenseite leicht ungleich wird. Die Verwendung des Sohlleders macht es besonders wünschenswerth, daß es gleichmäßig dick und fest erscheint, und um ihm diese Eigenschaften im erhöhten Grade zu ertheilen, unterwirft man es in der Regel dem Proceß des Klopfens oder Pressens. In früheren Zeiten wurde es noch feucht einfach mit schweren kupfernen Hämmern auf glatten Tischen von den Arbeitern geklopft; erst später wurden die Hämmer mit Maschinen im Gange erhalten, aber da durch das Klopfen mit Hämmern eine vollkommen gleichmäßige Dicke und Festigkeit des Sohlleders nicht zu erreichen war, so wandte man bald statt der Hämmer hölzerne oder kupferne Walzen an, die, durch Maschinen in Bewegung gesetzt, über das auf einer ebenen Platte liegende Leder fortliefen. Eine Maschine zum Walzen des Leders wurde zuerst Debergue 1840 patentirt; sie wurde, von Cox und Wiltse verbessert, vielfach angewendet, in neuerer Zeit aber durch Pressen etwas verdrängt, welche bei ihrer einfachen Construction ein sehr gleichmäßiges, festes Leder erzeugen. Eine sehr sinnreich construirte Maschine zum Klopfen des Leders hat sich Komgen für Frankreich patentiren lassen; sie bietet vor anderen den Vortheil, daß sie das Zerquetschen des Leders in Folge des zu großen Widerstandes der Unterlage vermeidet, denn das Leder wird zwischen elastischen Scheiben geklopft, deren Widerstandsfähigkeit beim Zusammenpressen durch Federkraft, durch Dampfspannung oder comprimirte Luft geregelt werden kann.

Nachweise über die namentlich in Frankreich bereits mehrfach eingeführten Klopfmaschinen finden sich in Wagner's Jahresbericht 1856, 356; 1860, 536; 1861, 629.

Die geklopften lohgaren Sohlleder werden schließlich möglichst gut ausgetrocknet und entweder dann in den Handel gebracht, oder erst noch längere Zeit zusammengepackt und beschwert liegen gelassen, da sie nach der Meinung einiger Fabrikanten hierbei an Qualität gewinnen und namentlich ihre Farbe verbessern.

Nicht so einfach wie die Zurichtung des Sohlleders ist die des Schmalleders, des lohgaren Leders von Kalbfellen, welches zu Oberleder und den verschiedensten Gegenständen verwendet wird. Um dem Leder eine gleichmäßige, glatte Oberfläche zu ertheilen, wird durch

das Falzen oder Dolliren von der Fleischseite an verschiedenen Stellen mehr oder weniger Leder weggeschabt oder weggeschnitten. Man legt die gegerbte Haut mit der Fleischseite nach oben auf den Falzbock, der wie der Schabebock (Fig. 719) geformt, nur statt oben abgerundet, flach und 7 bis 8 Zoll breit ist, und fährt darüber mit einem zweischneidigen Messer, dem Falzmesser, Fig. 723, dessen Schneiden durch Ueberfahren mit einem Stahl umgelegt sind, also einen Grat haben, hinweg.

Fig. 723.



Das Dolliren mit dem Messer ist eine sehr schwierige Operation, die nur von den geschicktesten Arbeitern ausgeführt werden kann, da namentlich bei feinen Ledern für Handschuhe u. dergl. nur zu leicht eine Zerschneidung stattfindet. Diesen Uebelstand haben Alcan und Chouillon dadurch umgehen gelehrt, daß sie eine Maschine construirten, welche die Unebenheiten nicht mehr wegschneidet, sondern mittelst einer conischen, durch Dampfkraft in rasche Rotation versetzten Walze von Stein abschleift. Näheres über diese Maschinen siehe in dem Bericht von v. Schwarz, Dingler's polytechn. Journ. 159, 69.

Erst dieses gefalzte oder dollirte Leder wird, nachdem es in der Regel noch mit Thran oder einer geschmolzenen Mischung von Thran und Talg auf der Fleischseite heiß bestrichen und wieder ausgetrocknet, eingefettet ist, um seine Narben zu heben und ihm ein gleichmäßiges Ansehen zu geben, einer Operation unterworfen, die

das Krispeln genannt ist. Hierzu bedient man sich des Krispelholzes; es ist ein nach einem flachen Kreisbogen ausgeschnittenes, gekerbtes, mit einem Riemen als Handhabe in der Mitte versehenes, sehr hartes Holz, Fig. 724, 1 Fuß lang und 5 Zoll breit. Die Haut wird auf einer Tafel am Rande mit einigen eisernen Klammern befestigt, dann von den Ecken aus stellenweis Narbe gegen Narbe umgelegt und der dadurch entstehende Bug mit dem von Zeit zu Zeit mit Wasser benetzten Krispelholz hin und her bewegt, wodurch die zusammengeklebten Fasern der Narbe sich von einander trennen und in ihrer natürlichen Lage hervortreten. Starkes Leder wird gewöhnlich dreimal gekrispelt, wobei zuerst die Narbenseite, dann die Fleischseite, dann wieder die Narbenseite nach oben liegt, dün-

Fig. 724.

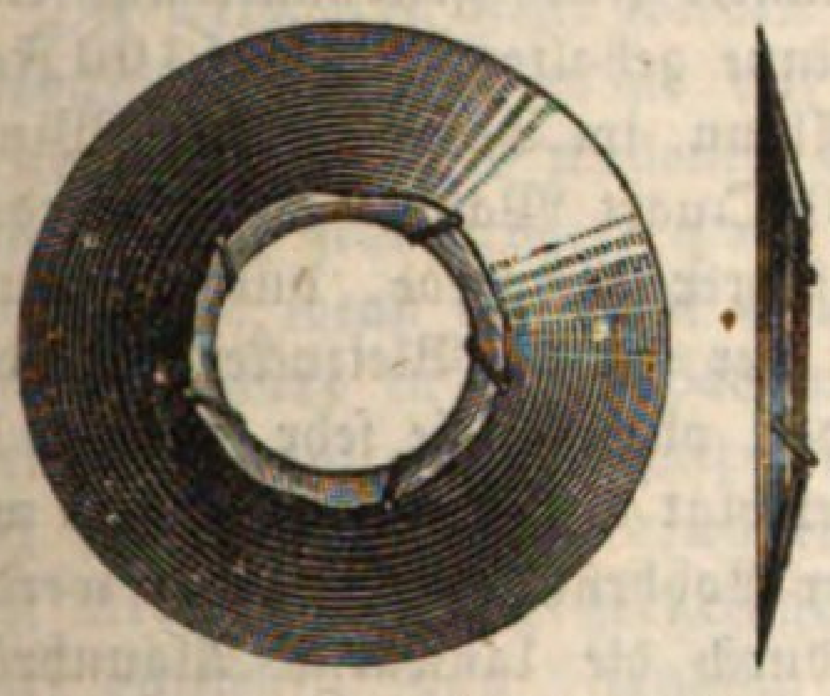


nes Leder nur einmal; je dünner aber das Leder ist, desto feiner muß das Krispelholz gekerbt sein, um die Narben hinreichend bloß zu legen. Sollen die Leder sehr glatt erhalten werden, so werden sie nicht gekrispelt, sondern mit dem sogenannten *Aussetzer*, *Ausstreicher* oder der *Streichklinge ausgestrichen* oder *ausgesetzt*. Die Streichklinge ist von Eisen oder Messing, für feinere Leder auch wohl von Horn, 1 1/2 bis 2 Linien dick, 4 bis 6 Zoll lang, auf ihrer Schneide abgerundet, oder auch, zumal für stärkeres Leder, scharfkantig abgeschliffen; sie ist in eine hölzerne Handhabe gefaßt und wird mit deren Hülfe senkrecht auf das auf einer Tafel liegende, mit Wasser benetzte Leder aufgesetzt und dieses von der Mitte nach außen damit ausgestrichen.

Das *Pantoffeln* des lohgaren Leders bezweckt, ihm einen erhöhten Glanz nach dem Krispeln mitzutheilen. Die Leder werden mit der Narbenseite nach oben auf eine Tafel gelegt und hier mit einem dem Krispelholz ähnlichen, innen mit Kork belegten *Pantoffelholz* auf den umgeschlagenen Stellen der Fleischseite wie beim Krispeln behandelt; durch das gelinde Reiben der Stellen der Narbenseite, welche in dem jedesmaligen Bug liegen, drückt sich die gehobene Narbe etwas nieder, wird glänzend und gleichzeitig nimmt die Fleischseite ein gekraustes, sammetartiges Ansehen an.

Das *Schlichten* ist eine Operation, die besonders mit Kalbleder vorgenommen wird, um es im Ganzen oder an einzelnen Stellen dünner zu machen. Zu diesem Zweck wird das trockne Leder auf einen Rahmen, den *Schlichtrahmen*, gespannt und mit dem *Schlichtmonde* (Fig. 725), auf seiner mit Kreide bestrichenen Fleischseite beschnitten oder *geschlichtet*. Dieser Schlichtmond ist eine eiserne, egstählte, 6 bis 10 Zoll Durchmesser haltende concave Scheibe, die an ihrem Umfange geschärft, in ihrer Mitte mit einem Loch versehen ist, durch welches der Arbeiter die Hand steckt und den Rand über das Leder weggleiten läßt. Anstatt dieses Schlichtmondes bedient man sich bei lohgaren Schaffellen des *Streckeisens*, Fig. 726. Die Leder werden dadurch ausgestreckt, daß der Arbeiter die Krücke des Instruments unter den Arm nimmt und, mit der Hand den unteren Theil des Eisens ergreifend, das Leder darüber auf der Fleischseite ausstreicht.

Fig. 725.



Viele Leder sind nach dieser verschiedenen Behandlungsweise für den Verkauf geeignet; einige werden auch nicht allen diesen Operationen unterworfen, andere dagegen, je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, noch weiter bearbeitet, ehe sie auf den Markt kommen. Bevor starke Häute vollkommen lohgar geworden, werden sie jetzt häufig zur Verwendung als Oberleder für leichte Stiefel und Schuhe in dünne Leder mittelst Maschinen *gespalten* und dann erst gar gemacht. Dieses gespaltene Leder zeichnet sich durch seine Geschmeidigkeit aus und wird gern zu lackirtem Leder benutzt, da die Spaltungsstücke größerer Häute den Lack im Allgemeinen besser aufnehmen und festhalten, als die Narbe dünner Felle. Selbst Schaf- und Ziegenfelle werden gespalten und das dabei gewonnene sehr dünne Leder zu feinen Handschuhen verwendet, während die Spaltungsstücke dickerer Häute ein brauchbares Leder für Buchbinder, Sattler, Riemer bilden. Das Leder für Sattlerarbeiten wird oftmals nach dem Trocknen noch geglättet oder *blankgestoßen*, indem es auf der Narbenseite mit dem *Blankstoßcylinder*, einem 1 Fuß langen und wenige Zoll dicken Glascylinder, auf dem *Blankstoßbock*, der mit dem Falzbocke übereinkommt, mittelst einer mechanischen Vorrichtung geglättet wird; oder das Sattelleder wird zwischen längs-cannelirten Walzen durchgeführt, um kleine Längsfurchen hineinzupressen, oder nach gleichmäßiger Befeuchtung zwischen messingenen Platten gepreßt, von denen die der Narbe zugewendete mit den erforderlichen Zeichnungen versehen ist.

Fig. 726.



Gewöhnlich wird das Leder schließlich *eingefettet*. Zum Einfetten wendet man gewöhnlich Fischthran an. Diesen präparirt *Martz* für diesen Zweck dadurch, daß er 1 Th. Thran durch Schütteln so lange mit 2 Th. einer concentrirten Abkochung von Eichenrinde mischt, bis das Fett das Ansehen einer festen Butter erlangt. Nachdem die wäßrigen Theile abgeschieden und entfernt sind, wird auf 100 Pfd. Fett noch 2 Loth Kreosot zugesetzt.

Fast immer ist das Einfetten die erste Operation, welche dem Zurichten der Leder voraufgeht; zuweilen werden sie aber noch einmal durch Bestreichen mit Thran nach dem Krispeln und Schlichten gefettet, hinterher wieder geglättet und schließlich mit Flanell abgerieben. Einige Leder werden auch ihrer *Farbe* wegen weiteren Behandlungsweisen ausgesetzt. Die Farbe des Leders hängt vom Gerbmittel und der Art der Gerbung ab; sie ist braungelb und um so dunkler, je älter die angewendete Eichenlohe war, schmutzig braun bei Benutzung von Ellernrinde, heller bei Anwendung von Weidenrinde, Sumach, Fichtenrinde, Knoppern, Dividivi und Galläpfeln. Man kann nun dem dunkleren Leder freilich durch Liegenlassen in sehr verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder in saurer Milch etwas Farbstoff entziehen, aber bei der schädlichen Wirkung dieser Sauerbäder auf die Festigkeit des Leders ist es richtiger, von vornherein solche Gerbmaterialien zu wählen, welche Leder in gewünschter Farbe der Erfahrung nach liefern. Kalbleder zu Schuhen wird häufig auf der Fleischseite gleich schwarz gefärbt, indem man eine dickflüssige Masse von Kienruß, Thran nnd Talg, etwas Wachs, Seife und Eisenvitriol darauf trägt und damit die Poren der Haut ausfüllt; es wird dann nach dem Trocknen noch mit einer Glaskugel geglättet und schließlich mit dünnem Leimwasser überstrichen.

Weißgerberei. Sie unterscheidet sich dadurch von der Lohgerberei, daß darin keine Gerbstoff enthaltenden Gerbmaterialien, sondern hauptsächlich Alaun und Kochsalz, seltener essigsaure Thonerde verwendet werden; das im ersteren Gemisch sich bildende Chloraluminium wirkt wie die essigsaure Thonerde auf die Hautfaser, verhindert deren Zusammenkleben beim Eintrocknen; beide Salze bilden sowohl aus dicken als dünnen Häuten ein weißes, weiches, geschmeidiges, dabei festes weißgares Leder; aber vorzüglich werden Schaf-, Ziegen- und Kalbfelle in der Weißgerberei verarbeitet und der Proceß des Gerbens ist einfacher, erfordert namentlich nicht so viele mechanische Arbeit, dagegen viel mehr Aufmerksamkeit als das Lohgerben.

Der wesentlichste Unterschied zwischen lohgarem und weißgarem Leder besteht darin, daß das erstere fast vollständig unveränderlich ist, daß ihm durch Behandlung mit Wasser nichts von seinen Bestandtheilen entzogen werden kann, während das weißgare Leder schon beim bloßen Waschen mit Wasser einen großen Theil der Thonerde wieder abgiebt und durch Kochen mit Wasser wieder in gewöhnliche Haut zurückgeführt wird, die sich bei anhaltender Einwirkung des siedenden Wassers in Leim verwandeln läßt.

Die in Wasser geweichten und von anhängendem Schmutz möglichst gereinigten Felle werden zunächst anhaltend auf dem Schabebock geschabt, um sie geschmeidig zu machen und von Fleischtheilen zu befreien, dann aber nicht zur Lockerung der Haare in Aescher gesteckt, sondern angeschwödet, d. h. auf ihren Fleischseiten mit kalter Kalkmilch, zuweilen auch mit Gaskalk oder Rusma mittelst des Schwödewedels eingerieben und zu je zweien mit den Fleischseiten zusammen in Haufen gelegt. So bleiben sie liegen, bis Haare oder Wolle sich leicht mit der Hand ausziehen lassen, was nach einigen Tagen der Fall sein wird. Die Felle müssen dann sogleich enthaart werden, da sie sonst beim Eintrocknen nur schwierig das Haar oder die Wolle lassen; zunächst wäscht man sie in fließendem Wasser, um den Kalk daraus zu entfernen, zupft dann die Wolle oder Haare entweder mit den Händen aus oder schabt die Felle mit einem kurzen hölzernen Stabe auf dem Schabebaum, ohne jedoch ihre Narbe zu verletzen. Abweichend von diesem gewöhnlichen Enthaarungsverfahren werden Schaf- und Lammfelle auch zuweilen durch Schwitzen für die Enthaarung vorbereitet und gleichzeitig dem Druck einer hydraulischen Presse ausgesetzt, um aus ihnen das Fett möglichst auszudrücken.

Das Schwitzen, welches namentlich von Markinbale empfohlen ist, wird auf die Weise ausgeführt, daß man die auf der Fleischseite mit Kalkbrei bestrichenen Häute in eine durch Dampf heizbare Kammer bringt. Sobald diese Kammer eine Temperatur von 30° C. erreicht hat, treten die Erscheinungen der Fäulniß der Häute auf. Man kann sie dann aus der Kammer entfernen und die ganz unbeschädigt gebliebene Wolle mit der Hand ausziehen, wodurch man den Vortheil erreicht, daß man die Wolle, welche sonst verloren gehen würde, nun verwerthen kann.

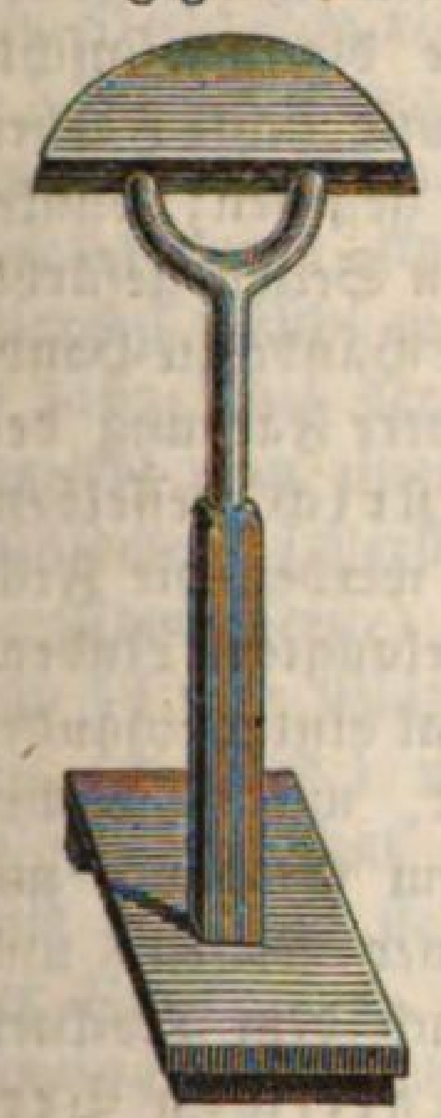
Da der natürliche Fettgehalt der enthaarten Felle auf die gleichmäßige Gerbung und ihre Weiße nachtheilig einwirkt, so werden sie stets in schwache, zuletzt in stärkere Kalkmilch eingelegt, darauf auf dem Schabebaum verglichen, d. h. von ihren Endstücken, als Bein- und Kopfspitzen, Ohren, Schwanztheilen, befreit und nun in Wasser eingeweicht abwechselnd auf dem Schabebaum mit einem stumpfen Streichmesser auf der Fleischseite ausgestrichen; dazwischen werden sie zu mehreren zusammengelegt gewalkt, auf der Narbenseite geschabt und wieder gewaschen, um die anhängende Kalkseife und die Grundhaare davon zu entfernen. Die Entfernung des Kalks aus den Fellen ist eine Hauptbedingung der Weißgerberei, denn er würde sich mit dem darin angewendeten Alaun später umsetzen, Gips und Thonerde bilden und so die wesentliche Wirkung des Thonerdesalzes aufheben. Die vollständige Entkalkung und zugleich möglichste Auflockerung der Häute wird endlich durch Schwellen in einer Sauerbeize erreicht, welche auf 100 Schaffelle etwa aus 1 Cubikfuß Weizenkleie, 6 bis 8 Cubikfuß lauwarmem Wasser und einer Handvoll Kochsalz besteht und auf die in Bottiche gepackten, mittelst übergelegter Stangen niedergehaltenen Felle gegossen wird, so daß sie damit ganz bedeckt sind. Aus diesem schon nach etwa 12 Stunden gährenden Sauerbade werden die Felle nach 3 Tagen herausgenommen; sie werden sorgfältig durch Abtropfen und Auswinden von anhängender Sauerbeize befreit, mit Wasser gewaschen und in die

Alaunbrühe gebracht. Diese ist eine Lösung von $1\frac{1}{2}$ Pfd. Alaun und $\frac{3}{5}$ Pfd. Kochsalz in 45 Pfd. warmem Wasser, in der das Verhältniß der Ingredienzien so gewählt ist, daß sich das wirksame Chloraluminium gerade bilden kann. Aber je nach Verschiedenheit der Felle werden auch concentrirtere Alaunbrühen für dicke, schwächere für dünnere Felle genommen und etwa die Verhältnisse dabei inne gehalten, daß auf 100 Felle 12, 14 bis 18 Pfd. Alaun, im Sommer 3, im Winter $2\frac{1}{2}$ Pfd. Salz in 50 Quart Wasser gelöst werden. Eine Lösung von essigsaurer Thonerde, durch Fällung einer Alaunlösung mit der Hälfte Bleizucker erhalten, wird seltener angewendet, obgleich sie sehr wirksam ist. In dieser Alaunbrühe erfolgt die Gare der Felle in weit kürzerer Zeit als in der Lohbrühe. Die Felle werden einzeln mehrere Male durch die lauwarme Alaunbrühe gezogen, so daß diese an allen Stellen der Felle eindringen kann; dann bleiben die getränkten Felle zusammengelegt einen Tag lang liegen, während die Gare erfolgt. Die Felle werden hierauf der Länge nach mit der Narbenseite nach innen zusammengelegt und auf Stangen zum Trocknen aufgehängt, unter denen in Fässern sich die abtropfende Alaunbrühe ansammelt, die statt Wasser zur Bereitung der nächsten Alaunbrühe dienen kann. Fast nie werden die Felle vor dem Trocknen ausgewaschen, da hierbei auch das Gerbmittel ausgezogen werden würde.

Das Stollen bezweckt die beim Trocknen zusammengeschrumpften weißgaren Leder glatt und geschmeidig zu machen. Sie werden mit Wasser angefeuchtet, zügig gemacht, und über den convexen Theil eines zugeschärften, aber nicht schneidenden Eisens, der Stolle, Fig. 727, der Breite nach weggezogen, dadurch hinreichend ausgedehnt wieder zum Trocknen hingehängt

und, wenn nöthig, noch mit dem Schlichtmonde zur Entfernung auf der Fleischseite hervorstehender Fasern bearbeitet, auch wohl auf der Fleischseite mit Bimstein (poncirt) abgerieben, bevor sie zu Markte gebracht werden.

Fig. 727.



Abweichungen von dieser gewöhnlichen Weißgerberei finden in der ungarischen Weißgerberei Statt, welche schon seit langer Zeit in Ungarn allgemein betrieben wird und das für Riemer- und Sattlerarbeiten sehr geschätzte ungarische Leder liefert. Auch in anderen Ländern wird das ungarische Verfahren jetzt befolgt. Die vorbereitenden Arbeiten für die Gerbung sind den vorigen gleich, nur werden die geweichten und gewaschenen Felle nicht geschabt, sondern durch Abscheeren mit einem scharfen Messer enthaart, darauf die Blößen durchgeschnitten, 24 Stunden lang in fließendes Wasser gehängt, dann in einer handwarmen Alaunbeize von 5 bis 6 Pfd. Alaun und $3\frac{1}{2}$ Pfd. Kochsalz in 80 Pfd. Wasser auf je 80 Pfd. Felle gelegt und in dieser von einem Arbeiter so lange durchgetreten, bis sie beim Zusammendrücken nicht mehr gelblich, sondern weiß erscheinen. Dieses Durchwalken in warmer Alaunbeize wird in der Regel zum zweiten Male mit den Fellen wiederholt, erst dann müssen sie, auf Stangen getrocknet und mit wenig Wasser befeuchtet, schließlich gewalkt oder gereckt werden, was mit dem Stollen in seiner Wirkung übereinkommt.

Die weißgaren Felle werden hierauf gefettet. Gut getrocknet bestreicht man sie auf einer Tafel auf beiden Seiten mittelst eines wollenen Wischers mit flüssigem Talg, so daß jede größere Haut etwa 6 Pfd. davon bekommt, und wenn 30 halbe Häute so getränkt und eine auf die andere in einen Haufen gelegt worden sind, werden sie nach einander mit der Fleischseite nach unten über einem Kohlenfeuer etwa eine Minute lang durch zwei Arbeiter hin und hergezogen, damit sich das Fett besser einziehen kann. Endlich werden die gefetteten Häute zum Austrocknen in freie Luft, bei heißem Wetter nur zur Nachtzeit ausgehängt und sind dann zum Verkauf fertig.

Diejenigen Häute, welche als Pelzwerk dienen sollen, werden mit mannigfachen Abänderungen des gewöhnlichen Verfahrens weißgar gegerbt, weil dabei auf möglichste Schonung und Erhaltung der Haare Rücksicht genommen werden muß. Solche Häute werden nach dem Einweichen mit Seifenwasser gewaschen, nach ihrem Austrocknen auf der Fleischseite mit Fett bestrichen, dann in der Trampeltonne über einander geschichtet und tüchtig durchgetreten, um das Eindringen des Fetts möglichst zu fördern. Darauf streicht man sie auf der Fleischseite mit Kleienbeize an, schichtet sie zu je zweien mit der Haarseite nach außen über einander, läßt sie 24 Stunden liegen, streicht sie dann über eine dem Stolleisen ähnliche Klinge auf, um anhängendes Fett daraus zu entfernen, und bewerkstelligt durch Aufstreichen einer Lösung von Alaun und Kochsalz, Trocknen und Stollen das Gerben, welchem noch das Läutern folgt, das den Zweck der Reinigung der Häute von mechanisch anhängenden Verunreinigungen hat. Auch durch Einweichen und längeres Liegen der nicht enthaarten, mit dünner Kalkmilch auf der Fleischseite bestrichenen Felle in Kochsalzlösung wird weißgares Pelzwerk gewonnen.

Um Lamm- und Ziegenfelle in ein sehr dehnbares, weißes oder sich recht gleichmäßig färbenlassendes Handschuhleder zu verwandeln, werden sie erst wie gewöhnlich geweicht und enthaart, darauf aber durch Kneten im Gerbebrei, in der Nahrung, gegerbt. Man bringt in das gewöhnlich angewendete erwärmte Alaunbad auf je 100 Felle 12 bis 15 Pfd. Weizenmehl und das Gelbe von 50 Eiern, arbeitet das Ganze zu einer gleichmäßig honigdicken Masse durcheinander, knetet die Felle hinein und läßt sie darin etwa einen Tag liegen. In dem Gerbebrei ist das Wirksame des Eigelbes das darin enthaltene fette Eieröl, das für minder feine Leder auch durch weißes Olivenöl ersetzt werden kann; die Felle werden also neben der Gerbung gleich gefettet und behalten daher bei dem nachfolgenden Trocknen ihre Geschmeidigkeit. Die trocknen Leder werden schließlich mit Wasser benetzt auf einem Brett ausgebreitet, mit einem stumpfen Instrumente ausgestrichen, damit sie gleichmäßig und weich werden, dann abermals getrocknet, mit Bimstein abgerieben und mit einem heißen Plätteisen oder einem Glättstein geglättet. Das so gewonnene Handschuhleder wird glasirtes Leder genannt, zum Unterschiede von dem gleichfalls zu Handschuhen benutzten lohgaren dänischen und dem sämischgaren Leder. Ein sehr schönes weißes, zu Glacéhandschuhen brauchbares glasirtes Leder erhält man nach Knapp durch Eintauchen reingemachter Lamm- oder Ziegenfelle in eine gesättigte lauwarme weingeistige Lösung von Stearinsäure.

Eine Modification der Weißgerberei ließ sich Jennings für England patentiren. Bei der Behandlung von schweren und dicken Ochsenhäuten werden die Haare auf gewöhnliche Weise mit Kalk entfernt, die Häute nachher aber noch 24 Stunden lang in die Kalkgrube gelegt, worauf sie in Wasser, welches 2 Proc. Salzsäure enthält, gewaschen werden, um den Kalk zu entfernen und um das Gewebe der Häute mehr zu öffnen. Nach dieser Vorbereitung legt man die Häute zu 10 oder 12 über einander ausgebreitet über einen hölzernen durchlöcherten Rahmen, indem man sie durch dazwischen gelegte Weidenhorden von einander trennt. Man hat am besten zwei solche Rahmen, die mit einer geeigneten Vorrichtung versehen sind, um sie nebst den auf ihnen liegenden Häuten in die Grube senken und wieder herausheben zu können. Man bedarf zweier Gruben, von denen die erstere eine gesättigte Lösung von Alaun oder schwefelsaurer Thonerde, vermischt mit 2 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure, die letztere eine gesättigte Lösung von Soda, am besten mit einem Zusatz von 5 Proc. trocknem wolframsaurem Natron enthält. Die Lösung muß in jeder Grube so hoch stehen, daß der Rahmen mit den Häuten ganz eingetaucht werden kann. Nachdem die Häute 6 Stunden lang in der ersten Grube verweilt haben, zieht man sie heraus, läßt sie über der

Grube abtropfen, bringt sie dann in die anderee Grube, läßt sie darin ebenfalls sechs Stunden verweilen, zieht heraus, läßt abtropfen, bringt sie wieder in die erste Grube u. s. f. Während der eine Rahmen mit Häuten in der zweiten Grube ist, bringt man den anderen in die erste und läßt sie zwischen beiden wechseln. Die Behandlung ist beendet, wenn eine abgeschnittene Probe zeigt, daß die Masse bis ins Innere die durchscheinende glatte Beschaffenheit verloren und dagegen undurchsichtig und faserig geworden ist. Dicke Häute erfordern natürlich eine längere Behandlung. Im Winter ist die Temperatur der Flüssigkeit auf 38° C. zu erhalten. Nach genügender Behandlung bringt man die Häute in eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von wolframsaurem Natron und nachdem sie sich hierin gesättigt haben, in eine Seifenlösung, die auf 100 Th. Wasser 15 bis 20 Th. Seife enthält. Die Häute werden hierin behandelt, bis sie die Seife absorbirt haben und das Wasser klar wird, und hierauf 24 Stunden lang in reines Wasser gebracht, um die Salze auszuziehen. Es ist gut, die Häute dann noch 24 Stunden lang in Lohbrühe zu bringen, damit sie die Farbe und den Geruch des lohgaren Leders annehmen. Man erreicht diesen Zweck am besten durch hydraulischen Druck, so daß die Lohbrühe das Leder durchdringt. Die Behandlung leichter und dünner Häute erfordert in Bezug auf die Stärke und Verhältnisse der Lösungen und die Dauer des Verweilens in denselben verschiedene Modificationen. Kommt es auf möglichste Wasserdichtheit nicht an, so kann die Behandlung mit Seife unterlassen werden. Große Kalbfelle und starke Häute, zum Leder für Stiefel und Schuhe bestimmt, läßt man im feuchten Zustande zwischen Walzen durchgehen, um die Fleischseite zu ebnen, dem Leder eine gleichmäßige Dichtheit zu ertheilen und das Wasser auszupressen. Für manche Ledersorten ist es vortheilhaft, sie mit etwas Fett einzureiben, wodurch sie biegsamer und elastischer werden; zu viel Oel darf jedoch bei diesem Verfahren nicht angewendet werden. Wenn sehr dünne und leichte Häute bearbeitet werden und die Farbe von Wichtigkeit ist, kann man der sauren Flüssigkeit in der ersten Grube 5 Proc. Zinkfeile zufügen; das Zink löst sich auf und die Waare erhält dadurch eine außerordentliche Weiße, was für Ziegen-, Lamm- und alle Handschuhleder von größter Wichtigkeit ist. (*Wagner's* Jahresbericht 1862, 631.)

Färben weißgarer Leder. Es geschieht entweder auf der Fleisch- oder Narbenseite. Vorbedingung des Färbens ist eine vollkommene Reinheit der Leder, daher werden sie zuerst in lauwarmem Wasser durchknetet, aber da sie hierbei einen Theil ihres Fettes verlieren, so wird ihnen gleich durch Zusatz von je einem Eigelb auf das Fell wieder Nahrung gegeben. Um die Leder *auf der Fleischseite* zu färben, werden sie geschlichtet, getrocknet und gestollt auf einer Blei- oder Zinkplatte ausgebreitet, mittelst einer langhaarigen Bürste mit der Farbe gleichmäßig bestrichen, dann noch feucht mit Bimstein abgerieben (*gebimset*), getrocknet, gestollt und je nach der gewünschten Intensität der Farbe noch ein oder zwei Mal mit der Farbe überstrichen und ebenso behandelt. Zum Färben *auf der Narbenseite* sucht man meistens die minder weißen Leder aus. Vollkommen gereinigt, werden sie abwechselnd in die erwärmte Farbelösung eingetaucht, in dieser geknetet, herausgenommen, getreten, wieder in neue Farbenbrühe gebracht und ebenso behandelt, bis sie die gewünschte Farbe angenommen haben. Nur zarte und lichte Farben werden dem Leder durch Eintauchen gegeben; dunkel und intensiv auf diese Weise auf beiden Seiten gefärbt, würde es sich wegen Beschmutzens der Hände zu Handschuhleder nicht eignen. Eine intensivere Färbung des Leders erreicht man durch den *Anstrich* desselben. Nach dem *Grenobler Verfahren* werden die Felle noch durchnäßt auf Bretter aus ausgelaugtem Lindenholz gelegt, geglättet, dann 3 bis 4 Mal hinter einander mit der Farbe überstrichen, getrocknet, mit schwacher Potaschelösung gewaschen und vor dem Gebrauch mit Leinsamenabkochung oder auch mit einer Seifen- und Eigelblösung überstrichen, schließlich nach dem Trocknen mit Flanell abgerieben. Nach dem *englischen Verfahren* werden die Felle noch feucht mit gelöstem Eidotter übergossen, dann nach einigem Liegen auf einer Tafel ausgebreitet, mit einer Potaschelösung schnell überstrichen, sogleich hinterher mit der Farbe mittelst einer Bürste bedeckt, mit kaltem Wasser abgespült, nochmals überstrichen, wieder abgespült, schließlich getrocknet und geglättet. Die Grundirung mit Potaschelösung, die für dunklere Leder concentrirter als für hellere sein muß, verhindert das Durchschlagen der Farbenbrühe und veranlaßt also eine intensivere Farbe der Narbenseite.

Als Farben für Leder wählt man theils Pflanzenextracte oder Abkochungen von Vegetabilien, als Fernambuk-, Blauholz, Gelb-, Kreuz-, Attichbeeren, Wau, Krapp, Curcuma, Quercitron, theils wendet man auch mineralische Pigmente an. Wir müssen hier wegen der Mischung und Bereitung der Farben für Lederfärberei auf den Artikel „Färberei" verweisen, da die für Baumwollenfärberei gebräuchlichen Farbemischungen auch für Lederfärberei angewendet werden können.

In Betreff der Fabrikationsmethode steht zwischen dem Weißgerben und dem später folgenden Sämischgerben ein Verfahren in der Mitte, welches mit dem Weißgerben die Anwendung des Alauns, mit dem Sämischgerben die Anwendung von Fetten gemein hat, trotzdem aber ein von beiden ganz verschiedenes Product liefert. Es ist die von *Klemm* erfundene Bereitung des sogenannten *Fettleders*, ein Leder, welches aus starken Häuten bereitet, zu Maschinenriemen, schwerem Schuhwerk, Tornistern u. dergl. verwendet werden kann, während Hirsch-, Reh-, Ziegen-, Schaf- und Gemsfelle die schönsten Handschuhleder liefern. Das so bereitete Leder zeichnet sich nach Untersuchungen von *Fehling* u. A. dadurch vor loh-, weiß- oder sämischgarem Leder aus, daß es durch anhaltende Behandlung mit Wasser, selbst siedendem wenig oder kaum verändert wird, daß es große Zähigkeit besitzt und endlich daß die feinen Handschuhleder weit billiger herzustellen sind als beim Gerben in der Weißgerbernahrung und demnach alle Vorzüge der Glacéleder haben.

Die Häute werden mittelst Anschwödens enthaart. Eine weitere Aescherung findet nicht Statt, sondern die Häute werden zur Entfernung des Kalks zuerst rein

ausgewaschen und ausgestrichen, sodann in eine Kleienbeize gelegt, bis der Kalk vollständig entfernt ist; durch diese Beize werden die Häute zugleich geschwellt. Sie werden sodann in frischem Wasser abgeschwenkt und auf der Fleischseite rein ausgestrichen.

Zur Gerbung macht man unter Zusatz von Salz eine warme Alaunbrühe, tritt oder stößt die Häute darin tüchtig durch und läßt sie 24 Stunden lang stehen. Hierauf wäscht man die Häute in weichem lauem Wasser so lange, bis der Alaun vollständig entfernt ist. Dann bereitet man einen Teig, Nahrung oder Gerbebrei von Glättmehl (Gerstenstaubmehl von der Bereitung der gerollten Gerste) und Hirn (auf eine Haut 8 Pfd. Hirn und 14 Pfd. Glättmehl) und etwas Leceröl oder Kammfett ($^1/_2$ Pfd.) und verdünnt diesen Teig mit lauem Wasser, so daß man die Haut durchziehen kann, und tritt und stößt sie darin so lange ab, bis die Fette und der Kleber des Mehls sich vollständig in das Leder hineingezogen haben, läßt das Leder über Nacht in demselben Behälter stehen und hängt es den anderen Tag auf, läßt es abtrocknen, bis es über halb trocken ist. Dann röffelt man es aus, wodurch die Kleie des Mehls von selbst abfällt. Man läßt das Leder sodann vollständig austrocknen und röffelt es noch einmal, worauf es zur Färbung fertig ist. Dieses Leder ist für alle Farben tauglich. Die Färbung geschieht auf dieselbe Weise wie beim Glacéleder. (Dingler's polytechn. Journ. 134, 438; 136, 69.)

Sämischgerberei. Sie ist im Wesentlichen eine Tränkung der Felle mit Fett. Hauptsächlich werden Wildhäute, schwache Kuhhäute, Schaf- und Ziegenfelle sämischgar gegerbt, jedoch jetzt bei Weitem nicht mehr in dem Umfange, als es in früheren Jahren gebräuchlich war, wo sämischgares Leder mehr als jetzt zu Kleidungsstücken verwendet wurde. Von den übrigen Lederarten unterscheidet sich sämischgares Leder vortheilhaft durch seine Weichheit, wollige Beschaffenheit und Fähigkeit, sich waschen zu lassen, ohne seine schätzenswerthen Eigenschaften einzubüßen; es heißt daher auch Waschleder. Die Vorbereitung der Felle für die Sämischgerberei ist der für die Weißgerberei bis zum Enthaaren gleich; gewaschen und gekalkt, werden die Haare mit dem Schabeisen von den Fellen gestrichen, dabei aber nicht, wie in der Weißgerberei, die Narbe geschont, sondern diese absichtlich abgestoßen, damit bei nachfolgendem Einfetten das Fett um so leichter und gleichmäßiger in die Felle einziehen kann; es muß die Narbe zuweilen sogar noch mit einem scharfen Beschneidemesser weggenommen werden; sie bleibt nur an sehr dünnen Schaffellen sitzen.

Nachdem die abgestoßenen Blößen einen Tag in Kalkwasser gelegen haben, darauf, auf dem Schabebaum von anhängenden Fleischtheilen gereinigt, wieder in Kalkwasser gelegen haben und mit Wasser abgewaschen worden sind, werden sie in eine schon gährende, warme Kleienbeize gelegt, in der sie im Winter etwa zwei Tage, im Sommer viel kürzere Zeit unter öfterem Durchwalken verbleiben. Sie werden dadurch entkalkt, schwellen und müssen, bevor sie gefettet werden können, gut ausgewunden, in der Luft ausgeschwungen und schließlich tüchtig gewalkt werden. So vorbereitet werden etwa zwölf Felle, mit der Narbenseite nach oben auf Tische gelegt, von einem Arbeiter mit Thran oder Baumöl besprengt; das Fett wird zuletzt mit der flachen Hand in die Felle eingerieben; darauf werden je vier der gefetteten Felle zu einer Kugel zusammengerollt, diese in den Trog einer Walkmühle gelegt und sobald etwa zwölf Dutzend solcher Kugeln darin beisammen sind, wird die Walkmühle in Bewegung gesetzt. Nach drei- bis vierstündigem Walken nimmt man die Felle heraus, ölt sie von Neuem, läßt sie wieder walken und fährt mit diesen Operationen abwechselnd so lange fort, bis sie nur noch wenig Fett aufzunehmen vermögen; dieses letztere erkennt man auch an einem eigenthümlichen Senfgeruch, den die Felle an Stelle des Fleischgeruchs annehmen. Zwischen dem Fetten und Walken werden die Felle abwechselnd an die Luft gehängt, damit das Wasser aus ihnen verdunsten und dafür Fett eindringen kann; sie werden angerauscht. Hirschfelle erhalten zwölf Walken, dünnere Felle weniger; bei jeder Fettung nimmt das Dutzend Bock- und Hammelfelle etwa 1 Pfd. Oel auf.

Keineswegs hat man so schon fertiges sämischgares Leder. Um das Fett noch besser in die Haut eindringen zu lassen, werden die gefetteten und gewalkten Felle einer Gährung unterworfen, welche ein Anschwellen der Felle zur Folge hat und sie geeignet macht, anhängendes Fett in sich einzusaugen. Zu diesem Zwecke werden sie in der Wärmekammer auf einen kegelförmigen Haufen gelegt, bedeckt und der Ruhe überlassen, oder sie werden auf Stangen unter die Decke der geheizten Wärmekammern gehängt und dann erst, wenn sie erwärmt sind, in Haufen gelegt. Wahrscheinlich in Folge einer Oxydation des Oels erwärmen sich die Felle in den Haufen oft so stark, daß sie auseinandergeworfen werden müssen; sie werden gelb und müssen nach Erreichung des richtigen Farbegrades nun noch von überflüssigem anhängendem Fett befreit werden. Hierzu dient eine lauwarme Potaschelösung, welche für je ein Dutzend Hammelfelle 1 Pfd. Potasche enthält. Die Leder werden hier eingetaucht, nach der Durchtränkung herausgenommen, ausgerungen, wieder eingetaucht und so fort behandelt, bis sie gereinigt sind. Hierbei nimmt das kohlensaure Kali der Potasche das dem Leder anhängende Fett weg, indem es damit eine in Wasser lösliche Seife bildet, die neben freiem Oel und wenig Potasche in der Brühe nach der Herausnahme der Leder verbleibt. Diese zurückbleibende Brühe heißt Weißbrühe und dient zum Bleichen des sämischgaren, Einölen des lohgaren Leders, auch nach Säurezusatz und erfolgter Fettausscheidung neuerlich zum Sämischgerben.

Das Zurichten des sämischgaren Leders besteht im Stollen, Schlichten, Trocknen, Glätten und Abreiben mit Bimstein, und da sie immer gelb erhalten werden, so werden sie zuweilen noch gebleicht; es geschieht dieses an der Sonne bei öfterem Benetzen mit Wasser, Weißbrühe (Degras) oder Seifenwasser.

Nach Barreswil läßt sich das Bleichen des gelben sämischgaren Leders leicht durch Einwirkung von starken Oxydationsmitteln erreichen. Man bearbeitet das Leder mit einer Glaskugel oder dergleichen in einer Lösung von übermangansaurem Kali (Chamäleon) derart, daß diese in die Poren der Haut eingetrieben wird.

In Folge der Reduction der Uebermangansäure zu Manganoxyd wird das Leder dadurch braun gefärbt. Diese Farbe wird aber leicht wieder zerstört, indem man das Leder dann durch eine Lösung von schwefliger Säure nimmt und schließlich in reinem Wasser auswäscht.

Abweichend von diesem gewöhnlichen ist ein von Klemm erfundenes Verfahren, welches Preller in London mit dem besten Erfolg in Bezug auf Festigkeit des sämischgaren Leders ausführt. Das Verfahren ist später von seinem Erfinder modificirt und ist nun der Weißgerberei ähnlicher als der Sämischgerberei geworden; die abgeänderte Methode ist oben beschrieben.

Die enthaarten trocknen Häute werden auf der Fleischseite mit einer Mischung von folgenden Ingredienzen bestrichen:

26	Th.	Gerstenmehl,
23	„	Rindsgehirn,
6,5	„	ungesalzene Butter,
12,5	„	Milch,
28	„	Klauen- oder Pferdefett,
4	„	Kochsalz oder Salpeter,

darauf in große hölzerne Trommeln gebracht, die um ihre horizontale Achse durch Dampf getrieben werden und einen Zufluß von warmer Luft durch ihre hohlen Achsen gestatten. Nach etwa zehnstündiger Drehung der Trommeln werden die Häute herausgenommen, an einem luftigen Orte getrocknet, wieder mit dem Fettgemisch bestrichen und abermals in den Trommeln behandelt, bis sie gar sind. Ochsenhäute sollen dazu eine viermalige Behandlung von je 10 Stunden Drehung bedürfen und ein sehr biegsames, leichtes, dabei dauerhaftes und festes Leder geben, das in London unter dem Namen B. H. Crown-leather bekannt und sehr gesucht sein soll.

Das Färben der sämischgaren Leder geschieht, wie bei weißgarem, durch wiederholtes Eintauchen der noch feuchten Felle in lauwarme, aber sehr verdünnte Farben; nur die geringeren Waschleder werden, besonders beim Schwarzfärben, auf dem Brette durch Auftragen der Farbe mittelst einer Bürste gefärbt. Die in der Färberei des weißgaren Leders angewendeten Farben werden auch zum Färben des sämischgaren Leders verwendet und dieses enthält nach dem Färben ebenso wie weißgares wieder dadurch etwas Nahrung, daß man es in eine Lösung von 50 Eigelb und $\frac{1}{2}$ Pfd. Alaun in Wasser kurze Zeit einweicht, dann abspült, trocknet und glättet. Soll sämischgares Leder zu gelben Handschuhen und Beinkleidern dienen, so mengt man eine Farbe von Oker, Kreide und Schüttgelb in dem nöthigen Verhältnisse mit Wasser und wenig Kleister zu einem Brei an, trägt diesen mit einer Bürste auf das Leder, das nach dem Trocknen, Stollen und Ausschütteln hinreichend von der Farbe aufgenommen haben wird. Für weißes Leder wendet man in derselben Weise fein geschlemmte Kreide an.

Sowohl Gerben als Zurichten der Felle werden bisweilen in einer anderen Weise ausgeführt, als in dem Vorstehenden angegeben ist, um ein mit besonderen Eigenschaften begabtes Leder zu gewinnen, das gerade um deretwillen zu gewissen Zwecken äußerst brauchbar ist oder schön gefunden wird. Die wichtigsten derartigen Leder sind in Folgendem zusammengestellt.

Juften, Russische Juften, Russisches Leder. Man bezeichnet damit ein lohgares, geschmeidiges, wasserdichtes, eigenthümlich angenehm riechendes und dadurch der Zerstörung durch Insecten nicht leicht unterworfenes Leder, welches früher ausschließlich in Rußland, jetzt aber auch in Frankreich und Deutschland fabricirt wird und besonders für Buchbinder- und Sattlerarbeiten gesucht ist. Zur Juftenfabrikation werden die Felle sorgfältig ausgewählt, in Rußland am liebsten Häute von jungem Rindvieh, in Frankreich Schaf- und Ziegenfelle verwendet, diese mit Weidenrinde gegerbt und mit Birkenholzöl eingefettet, das den Juften den eigenthümlichen Geruch und große Geschmeidigkeit ertheilt.

Die Juftenfabrikation ist wenig bekannt. In Rußland werden nach Mittheilungen des Grafen v. Kartsoff die in gewöhnlicher Weise eingeweichten, gekalkten, enthaarten und geschabten Felle zum Entkalken und Schwellen in einem Sauerbade zwei oder mehrere Tage eingeweicht, das aus 1100 Pfd. Roggen- und 450 Pfd. Hafermehl nebst 6 Pfd. Kochsalz besteht und mit der hinreichenden Menge Sauerteig in Gährung versetzt ist. Darauf werden sie mit einer schwachen Lohbrühe von Eichen- oder Weidenrinde getränkt, in eine Grube mit grober Weidenrinde schichtenweis auf einander gelegt und darin mit Brettern und Steinen beschwert drei bis vier Wochen lang liegen gelassen. Je nach der Dicke der Häute findet ein drei- bis sechsmaliges Versetzen in der Lohgrube Statt, d. h. es wird die in angegebener Zeit erschöpfte Weidenrinde so viele Male durch neue ersetzt, bis die Häute gar sind. Da die lohgaren Felle bei dieser Behandlung stets steif geworden sind, so läßt man sie hinterher einen oder mehrere Tage in einem Brei liegen, der für 150 gewöhnliche Häute etwa aus lauwarmem Wasser, 130 Pfd. Roggenmehl und 9 Pfd. Salz besteht, wäscht sie dann sorgfältig und trocknet sie an der Luft aus.

Noch etwas feucht, oder mit Wasser wieder benetzt, werden diese lohgaren Häute mit der Narbenseite nach unten auf Tischen ausgebreitet, auf ihrer Fleischseite mit $\frac{1}{2}$ Pfd. eines Gemisches von 2 Th. Thran und 1 Th. Birkenöl für jede Haut bestrichen, und nachdem dieses Fett sorgfältig mit der flachen Hand eingerieben ist, werden sie in luftigen Schuppen ausgetrocknet und wie gewöhnlich hinterher zugerichtet.

Aehnlich werden Juften in Frankreich fabricirt. Man schwellt hier die vorbereiteten Häute in einer aus 38 Pfd. Roggenmehl, etwas Hefe und so viel Wasser bestehenden Beize, daß sie 200 Häute bedecken kann, indem man sie 48 Stunden darin liegen läßt, packt sie dann in kleine Bottiche, in denen sie 14 Tage verbleiben, und spült sie endlich in fließendem Wasser ab. So vorbereitet kommen sie in eine warme Abkochung von Weidenrinde, werden darin während 8 Tage täglich zweimal durchgearbeitet, dann ebenso in einer neuen Brühe während der folgenden Woche behandelt, schließlich gewaschen, getrocknet, dann wie alle lohgaren Leder zugerichtet, nur von vorn herein gleich mit Thran ge-

fettet und zuletzt zwischen Walzen hindurchgeführt, deren eine an ihrer Oberfläche mit einem Gewebe überzogen ist und in Folge dessen beim Gebrauch in die Narbe des Leders Eindrücke macht. Erst dann werden sie, wie in Rußland, auf der Fleischseite mit Birkenöl getränkt, wobei für ein sehr gleichmäßiges Auftragen einer mäßigen Menge des Oels Sorge zu tragen ist, weil dieses sonst, besonders bei dünnem Leder, leicht bis zur Narbenseite eindringen kann und das gleichmäßige Ansehen der Juften beeinträchtigt.

Häufig werden die Juften zuletzt noch gefärbt. Rothe Juften fertigt man in Rußland durch Behandlung des Leders mit Alaun und Abkochung von Blau- und Sandelholz, schwarze Juften mit Eisenvitriol und denselben Abkochungen; die gefärbten Leder werden an der Sonne getrocknet.

Rothes Juftenleder wird gegenwärtig auch in Oesterreich fabricirt, und zwar von S. Wagmeister in Pögstall. Es werden dazu gut gegerbte und rein ausgewaschene Kuhhäute verwendet, die auf folgende Weise gefärbt werden. Zum Grundiren nimmt man Zinnchlorid, aus 1 Pfd. Zinnsalz und 10 Lth. Salpetersäure und Zusatz von 8 Lth. Salzsäure unter Erwärmen bereitet. Für den Gebrauch wird die so gewonnene Flüssigkeit noch mit der 12- bis 15-fachen Menge Wasser verdünnt. Damit werden die gegerbten und gereinigten Häute grundirt, d. h. diese Beize wird mittelst der Bürste gut eingerieben. Als Farbe nimmt man 1 Pfd. Fernambukholz, welches in 6 Maß reinem Wasser eine Stunde lang gekocht wird. Die klare Farbbrühe wird abgeseihet, darin 1½ Lth. gereinigter Weinstein aufgelöst und dann noch eine Stunde lang gekocht. Zweckmäßig ist es, die Farbe einige Tage vor dem Gebrauch anzufertigen.

Die Häute werden nur auf der Fleischseite eingeschmiert, gewalkt und gut mit wollenen Lappen abgewischt, worauf dann die Narben in noch halbfeuchtem Zustande aufgedrückt werden. Sind die Häute dann vollkommen getrocknet, so werden sie aufgekraust und mit der Beize zwei bis drei Mal gut eingerieben und dann mit der erwärmten Farbe zwei bis drei Mal übergefärbt. Das Grundiren und Ausfärben nimmt man mit Bürsten vor, taucht aber die Bürsten nicht in die Brühe, sondern gießt etwas von den Flüssigkeiten auf die Haut, worauf man diese so rasch wie möglich gleichförmig mit der Bürste vertheilt. Die Farbe muß gleich nach dem Grundiren, ehe die Beize trocken geworden ist, aufgetragen werden, da nur dadurch eine gleichmäßige Färbung erzielt werden kann. Als letzte Appretur wird das ausgefärbte Leder auf der Fleischseite mit Lohbrühe angefeuchtet, planirt und geschlichtet und dann getrocknet, zuletzt gekrispelt und aufgekraust. Ein besonders gefälliges Ansehen erhält dieses rothe Juftenleder, wenn man mittelst eines Waschschwammes dünnes Leimwasser auf die Farbenseite trägt, nur darf das Leimwasser nicht zu stark sein und es darf auch nicht zu viel davon aufgetragen werden. (Dingler's polyt. Journ. 168, 398.)

Saffian, Maroquin ist lohgares, auf der Narbe gefärbtes Ziegenleder. Die Saffianfabrikation wurde bis zum 18. Jahrhundert ausschließlich im Orient betrieben und war in den übrigen Ländern gar nicht gekannt. Erst 1735 gelang es Granger, das Verfahren zur Darstellung dieses immer mehr geschätzten und in steigender Menge verbraucht werdenden Leders kennen zu lernen, und wohl hauptsächlich in Folge seiner Mittheilungen wurde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zu Paris die erste Saffiangerberei angelegt, der bei rasch steigendem Verbrauch des Fabrikats in kurzer Zeit andere Etablissements folgten. Jetzt wird in den verschiedensten europäischen Ländern, sowie in Amerika, Saffian bereitet und dazu eine große Menge von Ziegenfellen verbraucht, die für deutsche Fabrikate vorzüglich aus der Schweiz, für englische aus Norddeutschland, Ostindien, vom Cap, für französische aus Spanien bezogen werden. Echter Saffian wird stets aus Ziegenfellen gefertigt, ein minder werthvoller aus Schaffellen.

Die Saffianfabrikation umfaßt sowohl das Gerben als das Färben der Häute und die Abweichungen, die ersteres gegen das gewöhnliche Lohgerben zeigt, werden durch Rücksicht auf letzteres geboten. Je sorgfältiger das Gerben der Felle ausgeführt wurde, desto schöner lassen sie sich färben. Zunächst werden die gewaschenen Felle einige Tage in ein gährendes Kleienbad gelegt, bis sie genügend erweicht sind, dann geschabt, in allmälig stärker werdenden Aescher gelegt, bis die Haare gelockert sind, enthaart und verglichen. Mit ganz besonderer Sorgfalt muß eine jede Spur Kalk aus den Fellen entfernt werden, da dieser sonst bei ihrem demnächstigen Färben äußerst nachtheilig auf die Schönheit und Gleichmäßigkeit der Farbe einwirken würde. Deshalb werden die Häute mit dem Glättsteine gestrichen, wobei das eingesogene Kalkwasser möglichst ausgepreßt und die Narbe geglättet wird, und darauf gewalkt, indem man sie in eine halb mit Wasser gefüllte Trommel packt, in der sie bei horizontaler Drehung der Trommel durch eine hindurchgehende Daumwelle im Innern durchgearbeitet werden und bei öfterem Erneuern des Wassers ihren Kalkgehalt verlieren. Um auch die letzte Spur des Kalks daraus fortzunehmen, werden die Häute schließlich noch in ein saures Kleienbad, oder auch in ein Bad von Hunde-, Tauben- oder Hühnerexcrementen 12 bis 24 Stunden gelegt, oder bei kleinerem Betriebe in Honigwasser oder Feigenabkochung gebracht, in denen der gelöste Zucker sich mit dem Kalk zu einer leicht in Wasser löslichen Verbindung vereinigt.

So vorbereitet werden die Häute ausgegerbt und dann gefärbt, oder wie beim rothen Saffian erst gefärbt und darnach gegerbt.

In der Fabrik von Bevington und Löhnan gerbt man mit Sumach und zwar nach Schwarz auf folgende Weise. Die gereinigten, gekalkten und durch anhaltendes Waschen in Waschrädern von allem Kalk befreiten Häute werden einzeln zu Beuteln zusammengenäht, in die man, bevor man sie schließt, Sumachpulver bringt. Die so erhaltenen Säcke werden nun in große Kessel geworfen, die im Boden versenkt angebracht und mit mehr oder weniger starker klarer Sumachbrühe gefüllt sind. In diesen Kesseln von vielleicht 12 Fuß Durchmesser werden nun die Beutel durch hin und her gehende Rührarme bewegt. Theilweis untergetaucht,

steigen sie wieder in die Höhe, um aufs Neue zu verschwinden, und werden so auf das Gleichmäßigste von außen und innen durchgegerbt. Dies wird wesentlich dadurch befördert, daß vier Gerbekessel vorhanden sind, die mit immer stärkerer Sumachbrühe gefüllt sind. Die Häutebeutel kommen zuerst in die schwächste Lösung, verweilen darin 4 Stunden, kommen dann in die folgende stärkere Brühe, wo sie ebenso lange verweilen u. s. w., bis endlich in der stärksten Brühe die Gerbung vollendet wird. Die Beutel werden dann aufgetrennt, der Sumach herausgenommen und zur Bereitung schwacher Gerbebrühen verwendet. Die Häute werden gewaschen, ausgestrichen und an der Luft getrocknet. Die zugerichteten Blößen werden auf diese Weise in 24 Stunden in fertiges Leder verwandelt. Zum Färben werden in neuerer Zeit vielfach die Anilinfarben verwendet, in welche das Leder einfach bei einer Temperatur von 40 bis 45° C. eingetaucht wird.

Zu rothem Saffian werden die vorbereiteten Felle je zu zweien mit der Narbenseite nach außen luftdicht zusammengenäht, dann in die aus Zinnchlorid, Alaun und Weinstein, oder auch aus Zinnsalz bestehende erwärmte und hinreichend verdünnte Beize mehrere Minuten lang eingetaucht; nur die Narbenseiten werden dabei gebeizt und die Felle sind nach dem Trocknen, Schaben und Glätten geeignet, um in die Farbe eingetaucht zu werden. Diese wird aus $^3/_4$ bis 1 Pfd. Cochenille auf je 12 Felle bereitet, indem man sie gepulvert mit Weinstein und Wasser in einem kupfernen Kessel kocht und zuletzt filtrirt. Die gebeizten, noch immer zusammengenähten Felle werden zuerst eine halbe Stunde lang in die eine Hälfte dieser Farbe gelegt und darin fortwährend bewegt, darauf in die andere, in der sie die gleiche Zeit oder so lange liegen bleiben, bis sie den gewünschten Grad der Farbe besitzen; dann werden sie, wie die nachfolgenden Saffiane, gegerbt, aufgetrennt, in Wasser gespült, geschabt, getrocknet, geglättet und noch schließlich zur Erhöhung ihres Glanzes und ihrer Farbe mittelst eines Schwammes mit einer Lösung von Carmin in Ammoniak überstrichen und getrocknet.

Alle übrigen farbigen Saffiane werden erst gegerbt, dann gefärbt. Die vorbereiteten zusammengenähten Felle werden in Bottiche gebracht, mit Abkochungen von Sumach übergossen, darin 4 Stunden hindurch bewegt, dann herausgenommen; nach dem Abtropfen der Brühe kommen sie wieder ebenso lange in die Brühe, werden wieder fortwährend darin bewegt und so abwechselnd 24 Stunden hindurch behandelt, worauf sie gar sind, aufgetrennt, gespült, gewalkt, wieder gespült, mit einem kupfernen Messer gestrichen und endlich zum Trocknen aufgehängt werden. Häufig werden die Felle auch in rotirenden, mit der Sumachabkochung oder mit Sumach und warmem Wasser gefüllten Cylindern gegerbt. Wie die ungefärbten Felle werden auch die schon roth gefärbten gegerbt.

Die gegerbten Saffianleder werden nun auf ihrer Narbenseite mit der Farbe bestrichen. Diese besteht zu

Schwarz: aus Abkochung von Campeche- und etwas Gelbholz mit Eisensalzen.

Blau: aus Indigolösung oder Berlinerblaulösung.

Gelb: aus Berberitzen-, Gelbholz- und Gelbbeerenbrühe.

Orange: aus Fernambuk- und Gelbholzabkochung zu gleichen Theilen und hinterher angewendeter Abkochung von Berberitzenwurzel.

Grün: aus Gelb und Blau.

Braun: aus Campecheholzbrühe, welche hinterher mit Eisenvitriol und Alaun versetzt angewendet wird.

In einer hydraulischen Presse werden die gefärbten Leder zunächst von eingesogener, überflüssiger Farbebrühe befreit, darauf geschabt, dann erst in kalter, später in warmer Luft ausgetrocknet und je nachdem sie zu verschiedenen Zwecken verwendet werden sollen, unterliegen sie weiterer Bearbeitung, werden z. B. für Schuhmacherarbeiten zur Erhöhung ihrer Geschmeidigkeit mit ein wenig Leinöl bestrichen, für Buchbinderarbeiten auf der Fleischseite geschnitten, angefeuchtet in zwei verschiedenen Richtungen unter eine Presse mit fein gefurchter Platte gebracht, wodurch sie eine feine kreuzweise Reifung und hohen Glanz bekommen.

In der oben erwähnten Fabrik von Bevington wird das Reifen des Saffians auf eine höchst einfache, aber sinnreiche Weise ausgeführt. Sollen die Leder feine Furchen zeigen, so werden sie mittelst einer Maschine behandelt, die folgendermaßen construirt ist. Auf einer horizontal liegenden Welle sind vier sich kreuzende Arme befestigt. An den Enden dieser Arme sitzen gereifte Rollen von hartem Holz. Das Leder liegt auf einer etwas elastischen Unterlage und wird nun, sobald das Kreuz in Drehung versetzt wird, von den gereiften Holzrollen getroffen. Indem man es gleichmäßig fortschiebt, wird es auf seiner ganzen Oberfläche gleichmäßig gefurcht. Auch gekreuzte Linien werden als Verzierung gebraucht. Hierbei werden meistens zwei Arten von Rollen gebraucht von denen die eine etwas feiner als die andere ist. Man bearbeitet das Leder zuerst mit den gröber gefurchten Rollen in der einen, dann mit den feineren in der anderen Richtung, wodurch die kleinen spitzen Rauten entstehen, mit denen das Leder bedeckt ist.

Corduan ist ein dem Saffian ähnliches lohgares gefärbtes Leder aus stärkeren Fellen. Die dazu verwendeten Schaffelle werden wie Saffian mit Sumach gegerbt und zu rothem Corduan vor dem Gerben, zu gelbem und schwarzem nach dem Gerben gefärbt. Rothen Corduan färbt man mit Alaunbeize und alaunhaltiger Abkochung von Kermesbeeren, in Ungarn mit Abkochungen der Blätter des wilden Apfelbaums und der gemeinen Doste (Origanum vulgaris); gelben Corduan mit Gelbbeerenabsud und Alaun, schwarzen mit Blauholzabkochungen und Eisensalzen. Corduan wird gefalzt und gekrispelt, unterscheidet sich auch dadurch vom Saffian.

Dänisches Leder ist ein aus Lamm- und Ziegenfellen bereitetes lohgares Leder, das mit Weidenrinde gegerbt ist, hellbraun aussieht, nicht unangenehm riecht und vorzüglich zu Handschuhen verbraucht wird.

Ungarisches Leder, s. Weißgerberei.

Glacirtes Leder, s. Weißgerberei.

Lackirtes Leder ist ein lohgares, mit Oel getränktes und daher sehr biegsames, mit gefärbtem, glän-

zendem Firnißlack auf einer Seite überzogenes Leder. Zu seiner Fabrikation dienen Schaf- und Kalbfelle. Sie werden lohgar gegerbt, mit Leinölfirniß und Oker oder Kalk überstrichen, getrocknet, noch mehrere Male nach jedesmaligem Trocknen ebenso überstrichen, darauf mit Bimstein abgerieben und dabei der aufgetragene Firniß gut in das Leder eingedrückt. Ist das Leder auf diese Weise mit Firniß getränkt, so wird es in dünnen Schichten nach jedesmaligem Trocknen mit einem Gemisch von Leinölfirniß, Lampenruß und Terpentin mittelst eines Pinsels so oft überstrichen, bis es hinreichend schwarz und besonders beim Reiben mit Flanell und feinem Bimsteinpulver glänzend erscheint, dann der Lack darauf getragen. Zur Bereitung dieses Lacks mischt man zuerst eine färbende, fein gepulverte Substanz mit 20 Pfd. Leinölfirniß, setzt zu diesem Gemisch 20 Pfd. Copalfirniß, 10 Pfd. Terpentin, außerdem 1 Pfd. geschmolzenen Asphalt für dunkeln Lack. Diesen trägt man auf das bereits präparirte Leder und wiederholt das Auftragen des Lacks nach jedesmaligem Trocknen der vorhergegangenen Schicht an einem erwärmten Orte, bis das Leder mit einer dicken, biegsamen und sehr glänzenden Lackschicht überzogen ist.

Ueber die Bereitung des zum Lackiren des Leders vielfach benutzten Firniß, Blaulack, s. Art. Firniß Bd. II. S. 1139.

Als Farben der Lacke dienen zu:

Schwarz: Lampenruß, Beinschwarz.

Blau: Berlinerblau, Ultramarin und deren Mischungen mit Bleiweiß für die verschiedenen Nüancen.

Roth: Rother Lack, Zinnober.

Weiß: Bleiweiß.

Gelb: Oker.

Besonders brauchbar für die Ueberziehung mit Lack sind die gespaltenen lohgaren Sohlleder, für deren Lackirung zuerst Roffiter in Birmingham ein Patent nahm, denn sie lassen sich leichter als anderes lohgares Leder mit Firniß tränken und halten den aufgetragenen Lack viel fester als jene.

Chagrin, Schagrin. Dieses Leder wird vorzugsweise in Astrachan und dem russischen Asien aus Rückenstücken der Pferde- und Eselshäute gefertigt, indem man sie einweicht, schabt, enthaart, sorgfältig ausfleischt, in Rahmen einspannt, befeuchtet, mit der Fleischseite nach unten auf den Boden legt und mit dem harten eckigen Samen einer Melde, Chenepodium album, bestreut. Ueber das Ganze wird ein Filz ausgebreitet und dann der Samen in das weiche Fell eingetreten. Es entstehen dadurch Grübchen und Unebenheiten in dem Fell, die es auch beim nachfolgenden Trocknen nicht verliert, die beim Schaben gleichmäßig hervortreten und ihm ein eigenthümliches Aussehen ertheilen. Nachdem mit einem dem Schlichtmonde ähnlichen Instrumente die Erhabenheiten der Felle weggenommen und dadurch dünne Stellen in ihnen gebildet sind, werden sie in Wasser geschwellt und die stärkeren, anfangs tiefer liegenden Stellen der Felle heben sich und bringen so die kleinen Aufschwellungen hervor, die das Leder auch nach dem Trocknen zeigt.

Chagrin wird mit einer Cochenilleabkochung und Weinstein roth, mit Indigolösung blau, mit Gerbstofflösung und Eisenvitriol schwarz, durch Befeuchten mit Salmiaklösung und Zusammenwickeln mit Kupferspänen grün gefärbt. Dann werden die gefärbten Leder sorgfältig gefettet, gewaschen, mit stumpfen Instrumenten geglättet und getrocknet. Schaf-, Ziegen- und Roßleder giebt bei gleicher Behandlung unechtes Chagrin, dessen Aeußeres dem des echten dadurch täuschend nachgeahmt wird, daß es zwischen gravirten Kupferplatten gepreßt wird.

Pergament ist ein Leder, welches die entgegengesetzten Eigenschaften des gewöhnlichen besitzt; denn während dieses weich und geschmeidig sein soll, ist das Pergament hart und unbiegsam. Eumenes, König von Pergamus, der 200 v. Chr. lebte, soll der Erfinder des Pergaments sein, das schon in den ältesten Zeiten anstatt des Papiers verwendet wurde und seiner Dauerhaftigkeit wegen auch noch z. B. zu Urkunden benutzt wird; das hierzu dienende Pergament wird von den Fellen junger Kälber, Ziegen, Lämmer und Schafe bereitet; zum Büchereinband stellt man es aus Schweinshäuten, zu Siebböden, Pauken- und Trommelfellen aus Eselsfellen dar, und obgleich sich eigentlich alle Felle in Pergament verwandeln lassen, so werden doch andere Häute fast nie dazu verbraucht, zumal jetzt nicht, wo die Pergamentfabrikation nur in geringem Umfange betrieben wird.

Die Darstellung des Pergaments beruht auf einer mechanischen Imprägnirung der Haut mit Kreide oder Kalk. Die Häute werden wie zum Lohgerben vorbereitet, mehrere Male nach der Enthaarung in Kalkwasser eingeweicht, dazwischen immer von Neuem ausgestrichen, endlich in Rahmen straff ausgespannt, um so zu trocknen. Ist dieses geschehen, so werden sie wieder befeuchtet, mit dem Schabemesser auf der Fleischseite sorgfältig gereinigt, geebnet und geglättet, darauf mit Kreidepulver bestreut und dieses als dicker Brei mittelst Bimsteins in die Fleischseite der Häute nach allen Richtungen hin eingerieben und eingedrückt. Auch die Narbenseite wird, jedoch ohne Kreide, mit Bimstein gerieben. Die Häute müssen danach an einem luftigen Orte vor der Sonne geschützt trocknen, und damit dieses nicht zu schnell erfolgt, werden sie zeitweise mit feinen Tüchern bedeckt. Bei etwaiger Ausdehnung der Häute werden die Rahmen stets angespannt. Getrocknet und mit der Wollseite eines Lammfelles von anhängender Kreide befreit, müssen dann die nicht mehr so sehr straff im Rahmen anzuspannenden Felle auf der Narbenseite mit dem Schabeisen gestrichen und nach dem Herausnehmen aus dem Rahmen nochmals mit Bimstein gerieben werden, bis sie glatt erscheinen. Es ist so zu Trommelfellen und ähnlichen Sachen brauchbar, muß aber zu Schreibtafeln u. dgl. noch einen Ueberzug von Bleiweiß und Leim erhalten und schließlich mit Leinöl abgerieben werden.

Dem Pergament wird zuweilen durch Eiweiß oder Gummi Glanz, durch Bestreichen mit einer Lösung von 30 Th. krystallisirtem essigsaurem Kupfer und 8 Th. Weinstein in 500 Th. Regenwasser und 4 Th. Salpetersäure eine angenehme grüne Farbe ertheilt.

Mineral-Leder. Zu denjenigen Stoffen, welche sich auf der thierischen Haut befestigen lassen und das

Zusammenkleben ihrer Fasern beim Trocknen verhindern, die Haut also in Leder umzuwandeln vermögen, gehören auch Eisen- und Chromoxydsalze. Schwächere Felle werden schon lange mit mineralischen Gerbstoffen, z. B. in der Weißgerberei mit Alaun und Kochsalz gegerbt; auch das Gerben mit Eisenoxydsalzen ist schon vor vielen Jahren von d'Arcet empfohlen, von Bordier unter dem Schutze eines Patents ausgeführt; allein es konnte danach kein brauchbares Leder erhalten werden, weil ihm die erforderliche Biegsamkeit und Zähigkeit stets fehlte, ein solches durch Eintauchen in eine Eisensalzlösung erhaltenes Eisenleder mit der Zeit an Festigkeit verlor, weil ziemlich viel Säure in demselben zurückblieb, die nach und nach die thierische Faser angriff. Diese Nachtheile der Eisengerbung wurden durch Bellford vermindert und aufgehoben. Das ihm 1855 patentirte Verfahren gründete sich auf die Beobachtung, daß, wenn Häute eine gewisse Zeit lang in Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Eisen liegen und man der Lösung ein Metalloxyd, z. B. Eisenoxyd, Thonerde oder Zinkoxyd zusetzt, die Haut immer mehr Eisenoxyd aufnimmt, gleichzeitig die Menge der Säure in den Häuten immer mehr abnimmt und die Häute gegerbt werden. Die mechanischen Operationen sind bei dieser Gerbung sehr einfach; die gewaschenen Häute werden erst in schwacher, dann in immer stärkerer, mit gegohrenem Gerstenschrot gemischter basisch schwefelsaurer Eisenoxydlösung etwa drei Wochen eingeweicht, der sauren Lösung von Zeit zu Zeit Eisenoxydhydrat zugesetzt, die Häute herausgenommen, in Gruben, jedoch durch Stäbe von einander getrennt, eingelegt, damit die Gerbelösung zwischen ihnen circuliren kann, darin mit einer stärkeren Gerbeflüssigkeit übergossen und beschwert, je nach der Dicke der Häute sechs Wochen liegen gelassen und darauf vollständig gewaschen und gut getrocknet. Das Product gleicht in Ansehen und in der Qualität dem lohgaren Leder.

Nach Knapp gerben sich die Häute sehr leicht aus einer Eisenoxydlösung, die mit so viel Soda oder Aetznatron versetzt ist, als sie ohne Erzeugung eines bleibenden Niederschlags verträgt; das Product ist nach dem Stollen ein sehr brauchbares Leder und wenn man statt der wäßrigen ebenso präparirte weingeistige Lösungen von salzsaurer Thonerde, salzsaurem Chromoxyd und Eisenoxyd anwendet, so geht das Gerben noch rascher vor sich und das gebildete Leder braucht nicht einmal gestollt zu werden. Wie die weißgaren Leder verlieren aber auch diese Mineralleder beim Waschen in Wasser ihre Mineralbestandtheile, und um dieses zu verhüten, schlägt Knapp vor, die in den Salzlösungen gegerbten Häute hinterher in Seifenlösung zu tauchen; dabei verbinden sich die äußerlich an der Haut hängenden Reste der Salzlösung mit der Seife zu in Wasser unlöslichen Metallseifen und diese schlagen sich auf der gegerbten Haut so fest nieder, daß das Wasser keine Bestandtheile mehr daraus entnehmen kann.

Cavalin gerbt Häute, indem er sie zuerst in einer Lösung von 10 Pfd. saurem chromsaurem Kali und 20 Pfd. Alaun in 180 Pfd. Wasser vier Tage lang einweicht, dazwischen öfter durchknetet und sie dann, ohne daß sie sich selbst oder die Gefäßwände berühren, in einer Lösung von 1 Pfd. Eisenvitriol in 10 Pfd. Wasser 12 Stunden lang liegen läßt. Hierbei wird das Eisenoxydul des Eisenvitriols durch die Chromsäure des chromsauren Salzes zu Eisenoxyd oxydirt, die Chromsäure selbst zu Chromoxyd reducirt und beide Oxyde werden neben etwas Thonerde des Alauns von der Haut aufgenommen. Das Product soll lohgarem im Werth nicht nachstehen.

Schwanert und Stohmann.

Glas.

Glas. Mit diesem allgemeinen Namen bezeichnet man Verbindungen der Kieselsäure mit verschiedenen Metalloxyden, die durch Schmelzung dargestellt, nach dem Erkalten entweder durchsichtig, durchscheinend oder opak, farblos oder gefärbt, stets aber eigenthümlich glänzend sind und muschligen Bruch haben. Das Glas unserer Fensterscheiben, unserer Spiegel ist die farblose oder nur sehr wenig gefärbte Verbindung von Kieselsäure mit Kalk und Kali oder Natron; das Glas unserer Weinflaschen ist weniger durchsichtig, weil es außer den Bestandtheilen des vorigen eine dunkelfarbige Verbindung von Kieselsäure mit Eisenoxydul enthält; in gewissen Sorten von rothem Glas vertritt das Kupferoxydul das Eisenoxydul in der vorigen Verbindung, und diese ist so intensiv roth gefärbt, daß das Glas in starken Lagen ganz undurchsichtig und nur an den Kanten durchscheinend ist; die Emaille der Zifferblätter ist ein durch einen großen Gehalt an phosphorsaurem Kalk oder Zinnoxyd vollständig opak gemachtes Glas.

Ueber die Etymologie des Wortes Glas sind viele verschiedene Ansichten aufgestellt. Einige leiten es von dem lateinischen Worte glacies Eis ab, die Aehnlichkeit beider kann diese Uebertragung der Bezeichnung erklären. Andere nehmen an, der Name sei von dem Worte glastum, womit im Lateinischen die Waidpflanze benannt wird, entlehnt, weil die Asche der Waidpflanze vielfach zur Darstellung des Glases benutzt wurde, oder weil manche Glasarten eine dem blauen Farbstoff der Waidpflanze ähnliche Färbung haben. Andere sehen das Wort glassum, womit die Gallier und Briten den Bernstein bezeichneten, als Ursprung an. Wahrscheinlicher ist Glas aber von dem sächsischen glisnian gleißen abgeleitet und dieses ist eine Contraction von dem angelsächsischen gelixan glänzen, scheinen. Die-

fes scheint um so mehr bestätigt zu werden, da alte Schriftsteller mit dem Worte Glas häufig andere glänzende, scheinende Gegenstände bezeichnen.

Schon in den ältesten Zeiten verstand man es Glas zu blasen, Vasen daraus zu formen, es zu färben, kostbare Steine daraus nachzubilden, große Massen daraus zu schmelzen, diese in Säulen und Capitäler umzubilden, es zu walzen und zu schleifen. Mit vielen Forschern nimmt man an, Aegypten, wo im grauen Alterthume schon so viele Künste und Wissenschaften gepflegt wurden, sei der Geburtsort auch dieser Kunst. Nach Andern sollen die Israeliten die ersten Erfinder dieses Industriezweiges gewesen sein, sie sollen bei Gelegenheit eines Waldbrandes glasige, durch Zusammenschmelzen der Asche und des Sandes entstandene Massen gefunden und diese ihnen durch den Zufall gelieferten Substanzen später künstlich nachgebildet haben. Wenn man Plinius, auf dessen Urtheil häufig als festbegründet hingewiesen wird, trauen darf, so verdanken wir die Glasmacherkunst phönizischen Kaufleuten, die, am Ufer des Flusses Belus gelandet, sich einiger Sodastücke bedienten, um die Kessel, in denen sie ihr Mahl bereiteten, zu tragen; durch die Wärme des Feuers soll der Sand des Bodens mit der Soda zu Glas zusammengeschmolzen sein. Jeder, der die Hitze, welche zur Bildung des Glases erforderlich ist, kennt und das Innere eines Glasofens gesehen hat, wird diese Erzählung zu den Märchen verweisen. Der Zufall hat ohne Zweifel bei der Erfindung geholfen, aber unter den Industriezweigen, welche den Alten bekannt waren, treten Phänomene auf, deren genaueres Studium einen denkenden und überlegenden Geist auch selbständig auf die richtige Bahn leiten konnte. Die Fabrikation des Steinzeugs, die Scheidung der Metalle aus ihren Erzen erfordern so hohe Temperaturen, die Umstände, welche dabei auftreten, sind denen der Glasöfen ähnlich, die Schlacken der Erze sind Silicate, die häufig große Aehnlichkeit mit Glas haben. Es ist höchst wahrscheinlich, daß ein geschickter Töpfer versucht habe, die glasartigen Tropfen, welche scheinbar durch Zufall auf seinen Gegenständen im Ofen entstanden waren, künstlich und nach Belieben nachzubilden, daß er den Einfluß der Holzasche auf den Thon wahrgenommen habe und so durch den Versuch dahin gelangt sei, ein Glas zu fabriciren. Auf welche Weise die Erfindung auch gemacht sei, so ist es doch sicher, daß die Erzählung des Plinius nur als eine Anekdote betrachtet werden darf, womit alte Schriftsteller so häufig versuchten, die Lücken der Geschichtsforschung auszufüllen, und die dann durch spätere Commentatoren als wahr und feststehend, sei es durch Unkenntniß, sei es durch Versehen, angenommen wurden. Es ist indessen nicht zu bezweifeln, daß den Phöniziern das Glas bekannt war, und daß sie, durch die Lage ihres Wohnortes an der Küste des Meeres begünstigt, wo ihnen die zur Glasfabrikation erforderlichen Substanzen, Sand, Asche von See- und Landpflanzen und Brennmaterial, zur Verfügung standen, den Glashandel während einer langen Zeit monopolisirten und dadurch große Berühmtheit erlangten.

Das Glas findet sich häufig im alten Testamente erwähnt. Die Israeliten mußten damit durch ihren Aufenthalt in Aegypten und durch die Nähe der Phönizier bekannt werden. Bei den neueren Ausgrabungen hat man in den Ruinen von Ninive Glaslinsen gefunden. Die athenischen Gesandten führten als einen Beweis der Pracht und Herrlichkeit des persischen Hofes an, daß sie dort aus goldenen und gläsernen Pocalen getrunken haben. Einige Schriftsteller behaupten, die Aegypter haben ihre Todten mit gläsernen Schreinen umgeben; in Aegypten sollen Glasfabriken nicht selten gewesen sein. Manche Autoren schreiben den Priestern des Vulcans zu Theben und Memphis und vielleicht mit Recht die Erfindung der Glasmacherkunst zu; diese waren in der alten Welt die berühmtesten Chemiker. Es ist bekannt, daß die Aegypter ihre Vasen und Töpfe mit Emaillen von allen Farben verziert haben. Es sind jetzt noch vorzügliche Kunstwerke aus damaliger Zeit vorhanden, worauf sich namentlich blaue und grüne Farben und Zeichnungen von Blumen und anderen Gegenständen in schwarzer Farbe befinden; Glasperlen und andere gläserne gefärbte Zierrathen sind an Mumien gefunden worden, deren Alter dreitausend Jahre übersteigt. Die Städte Tyrus, Sidon, Alexandria sind lange wegen ihres Glashandels berühmt gewesen; sie lieferten den größten Theil dessen, welches in Rom gebraucht wurde. Unter der römischen Herrschaft behaupteten die Aegypter ihre alte Geschicklichkeit, sie sollen durch Aurelian gezwungen sein, ihren Tribut in Glas zu entrichten. Adrian erwähnt, er habe Trinkgläser von verschiedenen Farben von einem Priester eines berühmten Tempels in Aegypten erhalten, und befahl, daß sie nur bei den wichtigsten Gelegenheiten und den größten Festtagen gebraucht werden sollten. Auf diese Orte war die Kunst für eine Reihe von Jahrhunderten beschränkt und ihre Erzeugnisse, die namentlich in Vasen und Trinkgeschirren von hoher Vollendung bestanden, wurden als Gegenstände des größten Luxus betrachtet. Die berühmte Barberini- oder Portland-Vase aus tief azurblauem Glase, mit Figuren aus einer weißen opaken Masse, in erhabener Arbeit ist eines der schönsten aus damaliger Zeit noch vorhandenen Exemplare. Sie wurde im Grabe des Alexander Severus gefunden.

Wilkinson führt drei bestimmte Beweise an, daß die Aegypter schon die Glasmacherkunst vor dem Auszuge der Israeliten gekannt hätten. Zu Beni Hassan und Theben finden sich Gemälde, auf denen arbeitende Glasbläser dargestellt sind, und die die Bilder begleitenden Hieroglyphen deuten an, daß sie unter der Regierung eines Monarchen angefertigt wurden, der vor länger als 3500 Jahren lebte. Es ist außerdem sicher, daß zu dieser Zeit Bilder von glasirtem Steinzeug allgemein verbreitet waren, deren Glasur dieselbe Beschaffenheit wie unser Glas hat. Endlich wurde von Capitain Henry zu Theben eine Glasperle von $^{3}/_{4}$ Zoll Durchmesser gefunden, welche den Namen eines Monarchen, der 1500 Jahre v. Chr. regierte, in hieroglyphischen Charakteren enthielt. Die Kenntniß des Glases verbreitete sich wahrscheinlich von Aegypten nach Griechenland und kam von dort über Rom zu den übrigen Theilen von Europa.

Das Glas scheint in Italien durch die Römer nach

ihren Eroberungen in Asien zur Zeit des Cicero eingeführt zu sein, die ersten Glashütten sollen dort in der Nähe des Flaminianischen Circus errichtet sein. Die Arbeiter sind höchst wahrscheinlich von Aegypten gekommen. Der Gebrauch des Glases hat sich dann sehr ausgedehnt und ist bald allgemein geworden. Einer der Kaiser im dritten Jahrhundert n. Chr. soll geäußert haben: ein so gewöhnlicher Artikel wie Glas sei ihm zuwider, er wolle nur aus goldenen Gefäßen trinken. Zu der Zeit wurde so viel Glas producirt, daß man eine Abgabe darauf legte; schon damals verwendete man es vielfach zur Verzierung von Wohnungen. In den Glasmosaiks aus damaliger Zeit finden sich die schönsten Farben.

Unter den auf den britischen Inseln ausgegrabenen, aus der Druidenzeit stammenden Gegenständen finden sich farbige Glasperlen und Amulets; einzelne Alterthumsforscher haben daraus den Schluß gezogen, die Glasmacherkunst sei schon vor der römischen Invasion in Großbritannien bekannt gewesen. Es ist indessen kaum anzunehmen, daß ein Volk, welches so geringe Spuren von Civilisation zeigte und dem keine von allen übrigen Künsten bekannt war, schon in die complicirten Processe dieses Industriezweiges eingeweiht gewesen sei und darin Vollkommenes geleistet habe; denn die Amulets der Druiden beweisen eine große Geschicklichkeit der Anfertiger, sie sind häufig schön gefärbte Nachahmungen der köstlichsten Gesteine. Es scheint daher, daß die alten Briten diese durch ihren Verkehr mit den Syrern, die häufig die Inseln besuchten, erhielten, und es ist eigenthümlich, daß schon damals dieselben Zahlmittel im Handel angewendet wurden, für die jetzt civilisirte Nationen im Handel mit den Wilden Afrikas und der Südsee die Producte derselben eintauschen. Auf welche Weise die Glassachen auch nach Britannien gekommen sein mögen, so ist es doch sicher, daß sie dort vor der Ankunft der Römer verbreitet waren, da sie sich in Grabhügeln finden, welche lange vor der römischen Invasion errichtet wurden.

In Herculanum, welches während der Regierung des Titus durch den Ausbruch des Vesuvs verschüttet wurde, sind verschiedene Glasgegenstände gefunden worden; es scheint, daß man damals Glasplatten einzeln zum Belegen der Wände gebrauchte.

Unter der Herrschaft des Tiberius etablirte sich eine Gesellschaft von Glasbläsern in Rom, es wurde ihnen zu dem Zwecke eine Straße in der Nähe der Porta Cassena angewiesen. Die Zahl ihrer Producte war gering und von wenig Werth, obgleich damals hohe Preise für Glas bezahlt wurden; sie machten auch anfangs wenig Fortschritte, bis sie sich endlich im Jahre 220 n. Chr. so weit ausgedehnt hatten, daß die oben erwähnte Besteuerung eintreten konnte.

Dio Cassius und Petronius Arbiter erzählen: es sei von einem römischen Architekten die Erfindung gemacht, ein hämmerbares Glas darzustellen; ähnliche Versuche sind später von Kunkel, Neumann und nach Blancourt von einem französischen Künstler zur Zeit des Cardinals Richelieu angestellt worden, aber diese Berichte gehören unzweifelhaft in das Gebiet der Fabel, da ein wirkliches Glas nie die Bearbeitung des Hammers ertragen kann; es ist indessen möglich, daß das Material z. B. aus geschmolzenem Chlorsilber bestanden hat, welches fast durchsichtig und auch mehr oder weniger plastisch ist.

Die Zeit der Einführung des Fensterglases ist nicht genau zu ermitteln. Die Fenster im alten Rom waren mit Glimmer oder Marienglas (lapis specularis) ausgefüllt. Die Römer erhielten es namentlich von der Insel Cypern, wo es in dünnen Lagern auf Gängen in großer Menge vorkommt. Es läßt sich leicht spalten und ist dann ziemlich durchscheinend und wird jetzt noch einzeln statt der Glasscheiben gebraucht.

Lactantius am Ende des dritten Jahrhunderts ist der Erste, der das Fensterglas mit Bestimmtheit erwähnt. Der heilige Hieronymus spricht ebenfalls davon. Ein Jahrhundert später beschreibt Paulus Silentiarius die mit Glas gefüllten Fenster der Sophienkirche in Byzanz. Johannes Philippinus theilt mit, daß das Glas in den Fenstern mit Gips befestigt werde.

Nach Bede sind die Glasfenster in England zuerst im Jahre 674 durch den Abt Benedict eingeführt, welcher Künstler in das Land zog, die in der Kunst des Fensterglasmachens geschickt waren; er besorgte die Fenster für die Kirche und das Kloster zu Wearmouth. — Andere Autoritäten schreiben dem Bischof Wilfred dem Jüngern, der im Jahre 711 starb, die Einführung dieses Artikels zu. Es scheint daher, daß die Glasfenster entweder am Ende des siebenten oder am Anfang des achten Jahrhunderts in England zuerst gesehen wurden. Der Gebrauch des Fensterglases war damals und für eine Reihe von späteren Jahrhunderten auf Kirchen, Klöster und Kapellen beschränkt; aber im vierzehnten Jahrhundert nahm der Consum so weit zu, daß das Glasgeschäft einen bestimmten Zweig des Handels ausmachte, obgleich es außer bei kirchlichen Gebäuden stets noch als großer Luxus betrachtet wurde. Dieses geht aus einem Contract hervor, welchen die Vorstände der Kathedrale zu York im Jahre 1338 mit einem Glaser abschlossen, und worin dieser es unternahm, die Fenster der Westseite dieses Gebäudes mit Glas zu versehen; er erhielt dafür für einen Fuß weißen Glases sechs Pence, für farbiges einen Schilling. In Privatgebäuden fand man am Ende des zwölften Jahrhunderts nur sehr selten Glasfenster, die Rahmen wurden damals mit gefettetem Papier beklebt oder die Oeffnungen durch Gitterwerke und Laden verschlossen. In den Wohnungen der ärmeren Leute fanden sich diese Surrogate des Glases noch am Ende des achtzehnten Jahrhunderts.

Im Mittelalter wurde das in und bei Venedig dargestellte Glas allen übrigen Sorten vorgezogen und fand sich auf allen Marktorten Europas. Die größten Glashütten befanden sich zu Murano, einem kleinen Dorfe in der Nähe von Venedig; die Producte dieses Ortes führten aber stets den Namen des venetianischen Glases. Die Kunst der Glasbläser wurde in Venedig so sehr geschätzt, daß der Senat alle diejenigen, welche sich dieser Kunst widmeten, zu Bürgern der Republik machte und dem Adel erlaubte, ihre Töchter zu heirathen, und den Abkommen derselben die Rechte der Väter einräumte, während die Ehe mit der Tochter eines

anderen Geschäftsmannes den Verlust des Adels zur Folge hatte.

Die Venetianer waren namentlich wegen der Anfertigung ihrer Spiegel berühmt. Es scheint, daß die Sidoniten schon die Darstellung der Spiegel gekannt hätten; jedenfalls gerieth diese Kunst aber in Vergessenheit bis zum dreizehnten Jahrhundert. Vor dieser Zeit bediente man sich bei der Toilette geschliffener und polirter Metallplatten, diese wurden zuerst durch schwarze Glastafeln theilweis verdrängt. Die Metallspiegel blieben aber noch lange in Gebrauch und nur durch die Geschicklichkeit der Venetianer gewannen die mit Metall belegten Glasplatten die Oberhand und verbreiteten sich dann durch ganz Europa.

Von Italien kam die Glasmacherkunst nach Frankreich, und dort bemühete man sich, den venetianischen Spiegeln Concurrenz zu machen. Der erste Versuch erwies sich aber als fruchtlos. Ein anderer gelang besser, er wurde unter dem Schutze des berühmten Colbert angestellt und französische Arbeiter dabei benutzt, die die Kenntniß der Kunst in Murano erlangt hatten.

Der Besitzer dieser in Tourlaville bei Cherbourg gelegenen Glashütte wurde der Erfinder einer der wichtigsten Neuerungen der Glasfabrikation, Lucas de Nehou lieferte die ersten gegossenen Scheiben. Er vereinigte sich 1688 mit Abraham Thévart, der die finanziellen Mittel zu einem neuen Unternehmen zur Etablirung einer Gußfabrik im Faubourg St. Antoine in Paris herbeischaffte und dadurch später mit Unrecht als der Erfinder der Glasgießerei bezeichnet ist. Die Fabrik in Paris bestand nicht lange, sondern wurde bald nach St. Gobain verlegt, wo sie als eine der großartigsten Fabriken noch heute mit großartigem Erfolge arbeitet. Anfangs hatte man in der Gießerei mit den größten Schwierigkeiten zu kämpfen, die erst überwunden wurden, als Pierre Deslandes im Jahre 1756 wesentliche Verbesserungen einführte. Die ersten Platten wurden in Paris gegossen und setzten durch ihre Größe jeden Künstler in Erstaunen. Sie maßen 84 Zoll in der Länge und 50 Zoll in der Breite, während früher nie die Dimensionen von 45 bis 50 Zoll Länge überschritten waren.

Im Anfange des vierzehnten Jahrhunderts machte die französische Regierung der Glasmacherkunst eine bedeutende Concession, indem sie die Verordnung erließ, daß nicht allein keine Verletzung des Adels für diejenigen daraus entstehen sollte, welche sich damit beschäftigten, sondern daß das Recht der Glasfabrikation ausschließlich in die Hände des Adels übertragen wurde, und daß nur edel Geborne als arbeitende Künstler sich damit beschäftigen durften. Dieses Privilegium des Adels verlieh zu gleicher Zeit bedeutende Rechte und Vortheile, wodurch einzelne Familien, die sich der Kunst widmeten, große Reichthümer sammelten.

Man sagt, die Fabrikation des Fensterglases sei in England zuerst im Jahre 1557 ausgeführt und alles vor dieser Zeit gebrauchte Glas sei vom Auslande importirt worden. Horace Walpole spricht aber von einem Contract, welcher beweist, daß das Fensterglas schon ein Jahrhundert früher in England angefertigt sei. Dieses Document ist vom Jahre 1439 datirt und ist eine Uebereinkunft zwischen der Gräfin Warwick und einem Glaser John Prudde von Westminster, den sie nebst anderen Künstlern bei der Errichtung eines prachtvollen Grabmals ihres Gatten beschäftigte. Der Glaser wird darin gebunden, kein in England verfertigtes, sondern nur zur See importirtes Glas zu verwenden; durch diese Stipulation wird der Nachweis geliefert, daß man schon im funfzehnten Jahrhundert in England Fensterglas fabricirte; es scheint aber auch dadurch angedeutet zu werden, daß dieses von geringerer Qualität wie das der Venetianer war. Bessere Sorten von Fensterglas wurden zuerst im Jahre 1557 in einer Fabrik zu Crutched Friars, London, dargestellt. Das erste Flintglas wurde zu Savoy House, Strand, London, fabricirt, die ersten gegossenen Scheiben, für Spiegel, Wagenfenster u. dergl., zu Lambeth von venetianischen Arbeitern, welche im Jahre 1670 vom Herzog von Buckingham ins Land gebracht wurden. Von der Zeit an nahm die englische Glasfabrikation einen mächtigen Aufschwung, sie verdankt dieses namentlich einer Verfügung der Regierung, nach welcher eine bedeutende Vergütung in baarem Gelde für exportirtes Glas gezahlt wurde. Die Engländer machten dadurch den Franzosen und Venetianern eine bedeutende Concurrenz. Diese Vergütung wurde nicht durch eine Abgabe auf die Rohmaterialien der Glasfabrikation gedeckt, sondern diese wurden, so weit sie bestanden, dem Fabrikanten noch außer der Vergütung zurückgezahlt, wodurch es ihm möglich wurde, das Glas um 25 bis 50 Proc. billiger als früher zu liefern. Diese Vergütung, sowie die Besteuerung des im Lande gebrauchten Glases wurde unter dem Ministerium Peel aufgehoben.

Die erste Glasgießerei entstand in England im Jahre 1773 zu Ravenhead in Lancashire, sie war nach französischem Muster eingerichtet und wurde mit französischen Arbeitern betrieben. Gegenwärtig arbeiten in England sieben Gießereien.

Die Glasfabrikation wurde in Schottland während der Regierung Jakob's VI. eingeführt. Im Jahre 1618 erhielt Lord George Hay das ausschließliche Privilegium der Fabrikation im ganzen Lande für 31 Jahre zugesichert. Dieses Recht trat der Lord 1627 für eine bedeutende Summe dem Kleiderhändler Thomas Robinson in London ab, und dieser überließ es für 250 Pfd. Sterling dem englischen Viceadmiral Sir Robert Mansell.

In Nordamerika wurde die erste Glashütte im Jahre 1790 durch Robert Hewes, einen Bürger von Boston, im Walde von New Hampshire angelegt. Er bemühete sich namentlich Fensterglas darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Ein anderer Versuch wurde 1800 gemacht und eine Fabrik in Boston angelegt, diese reüssirte aber ebensowenig, bis ein Deutscher Namens Lint 1803 die Leitung derselben übernahm und der Staat Massachusetts eine Vergütung für jede Glastafel zahlte. Die Qualität des Glases verbesserte sich von da ab sehr rasch und das zu Boston fabricirte Glas erlangte Berühmtheit durch ganz Amerika.

Ueber den Zeitpunkt der Entstehung der Glasfabrikation in Deutschland fehlen uns alle geschichtlichen Nachweise, es ist aber wahrscheinlich, daß sie bereits in

sehr früher Zeit betrieben worden ist, denn es liegen historische Beweise darüber vor, daß die Kirche des baierischen Klosters Tegernsee bereits im 10. Jahrhundert mit gemalten Glasfenstern versehen worden ist. Die eigentliche Glasmalerei, wenn man von den gefärbten Gläsern des Alterthums absieht, ist höchst wahrscheinlich eine deutsche Erfindung und deutsche Künstler verbreiteten sie nach allen Ländern.

In Deutschland hat sich von jeher die Glasfabrikation von der englischen und französischen dadurch unterschieden, daß man nicht in einzelnen wenigen großartigen Etablissements arbeitete, sondern vielmehr in der Tiefe der Wälder, wo Brennmaterial und Asche in großen Massen zu billigsten Preisen zu erhalten waren, kleine Hütten aber zahlreicher anlegte und so meist nur für die nächste Umgebung arbeitete. Wenngleich unsere Glashütten sich im Laufe der Zeit immer mehr und mehr ausgedehnt haben und zum Theil großartige Exportgeschäfte machen, so hat doch bislang meistens die Centralisation gefehlt, die Hütten liegen vielfach noch da, wo sie begründet waren, aber die Holzvorräthe sind durch ihre Schornsteine gewandert, oder der Axt des Forstmannes verfallen, so daß ihnen jetzt das Brennmaterial fehlt oder doch sehr theuer ist. Diese Isolirtheit ihrer Lage ist wahrscheinlich auch die Ursache, daß uns so wenig Kenntnisse über ihre Entstehung und Entwicklung erhalten sind. Erst in neuester Zeit hat man angefangen, größere Glasfabriken in der Nähe der Kohlenlager zu etabliren, und wird dadurch im Stande sein, die Concurrenz im Preise mit dem Auslande erfolgreich aufzunehmen, um so mehr, da manche der deutschen Fabrikate von keinem anderen Volk in gleicher Schönheit ausgeführt werden.

Die erste Gießerei wurde zum größten Theil von französischen Capitalisten im Jahre 1852 zu Stolberg bei Aachen begründet. Gleichzeitig errichtete die Gesellschaft von St. Gobain zu Waldhof bei Mannheim eine Gießerei und diese Fabrik erwarb später auch das Eigenthumsrecht der Stolberger Fabrik. Verschiedene Versuche, die Gießerei in kleinem Maßstabe einzuführen, schlugen sämmtlich fehl und wurden bald wieder aufgegeben.

Die Kunst der **Glasmalerei** und des **Glasfärbens** scheint ebenso alt wie die Erfindung des Glases zu sein, da es weit leichter ist, ein farbiges als ein farbloses Glas zu erhalten. Die Möglichkeit, die Eigenschaft dem Willen des Künstlers dienstbar zu machen, muß sehr bald die Speculation beschäftigt haben, obgleich viel Geschick und Kenntniß dazu erforderlich ist, etwas Vollkommenes darin zu liefern. Diese Kenntniß scheint aber schon sehr frühzeitig erlangt worden zu sein. Es ist sicher, daß man schon vor dreitausend Jahren in Aegypten bemalte und gefärbte Gläser kannte. Wir haben oben schon der schönen Exemplare künstlicher Edelsteine, welche zum Schmücken der Mumien der damaligen Zeit verwendet wurden, gedacht. Die Gefäße, welche **Adrian** in Alexandrien von einem Priester erhielt, glänzten in allen möglichen Farben, sie waren früher im Dienste des Tempels verwendet und wurden später nur bei feierlichsten Gelegenheiten gebraucht. Im Alterthume scheint die Malerei durch farbige Fäden, die neben einander gelegt und dann durch Schmelzung vereinigt wurden, ausgeführt worden zu sein. Die jetzt befolgte Methode der eigentlichen Glasmalerei ist nicht sehr alt. Im Anfange des Mittelalters und später bei gewöhnlicheren Arbeiten legte man verschieden geformte und verschieden gefärbte Glasscheiben so neben einander, daß sie in ihrer Zusammenstellung das Bild bildeten, und vereinigte sie durch Bleistreifen.

Die neuere Kunst hat dieses unschöne Verfahren verdrängt; der Maler kann jetzt beliebig viele verschiedene Farben auf ein und dieselbe Glastafel auftragen. Während einer langen Zeit wurden die Farben nur an der Oberfläche des Glases aufgetragen und waren dadurch der Zerstörung sehr ausgesetzt; die jetzt gebräuchliche Methode wurde am Anfang des funfzehnten Jahrhunderts eingeführt. Nach dieser werden die Farben durch Vereinigung so mit dem Glase verbunden, daß sie einen Bestandtheil der Platte ausmachen und nicht, ohne jene zu verletzen, zu zerstören sind. Diese große Verbesserung wird einem Maler aus Marseille zugeschrieben, der unter dem Pontificat **Julius** II. nach Rom kam; seine Erfindung erstreckte sich aber nicht weiter, als daß er einzelne Glasstücke verschieden färbte und diese dann nach der alten Manier zusammenfügte. Später wurde diese Kunst namentlich von deutschen Künstlern bedeutend ausgebildet und zu dem höchsten Glanz geführt.

Die ersten Glasmalereien wurden in England zur Zeit des Königs **John** ausgeführt; vor der Zeit wurden alle gefärbten und gemalten Gläser von Italien importirt. Die nächste geschichtliche Erwähnung finden wir unter der Regierung **Heinrich**'s III. Der Schatzmeister des Königs befahl für die Kapelle des heiligen **Johannes** drei Glasfenster zu malen, auf denen die heilige Jungfrau mit dem Kinde, die Dreieinigkeit und der Apostel Johannes dargestellt sein sollten. Bald darauf erfolgte eine zweite Bestellung auf zwei Fenster für die Halle. In England gab es schon in früher Zeit vortreffliche Glasmaler, unter Anderen **John Thornton** von Coventry. Dieser wurde zur Zeit **Heinrich**'s IV. vom Decan und Capitel der Kathedrale in York beauftragt, die östlichen Fenster dieses herrlichen Bauwerkes zu zieren; zur Belohnung für seinen Fleiß, seine vortreffliche Ausführung und seine Geschicklichkeit erhielt er wöchentlich eine Remuneration von — 4 Schillingen. Er war verpflichtet, die Arbeit in weniger als drei Jahren zu vollenden; es sollten ihm dann außer seinem Wochenlohn noch für jedes Jahr hundert Schillinge ausbezahlt werden, und wenn die Arbeit zur Zufriedenheit der geistlichen Herren ausfallen würde, wollte man ihm noch eine Extrasumme von zehn Pfund Sterling geben.

Später gerieth die Glasmalerei immer mehr in Verfall und zur Zeit der Königin **Elisabeth** war sie in England fast ganz verschwunden. Beim Wiedererwachen der Kunst traten zuerst **Isaac Oliver**, geboren 1616, und **William Price**, der am Ende des 17. Jahrhunderts lebte, auf. Der letztere war während einer langen Zeit der einzige Glasmaler Englands. Man sagte, er habe es verstanden, ein schönes, glänzendes, scheinendes, durchsichtiges Roth zu malen; er starb aber bald nachdem er dieses erfunden hatte, und so wurde sein Geheimniß mit ihm begraben.

Wie in England, so verschwand auch auf dem Continent die Glasmalerei fast vollständig, die Meister des Mittelalters standen unerreichbar da. Die Producte der letzten Jahrhunderte bieten wenig künstlerischen Werth, bis durch die Münchener Schule die wahre Kunst wieder ins Leben gerufen wurde und dieselbe Farbenpracht und wahrhaft schöne Ausführung wieder eintrat, die längst vergessen war, so daß wir jetzt im Kölner Dom die Werke vergangener Jahrhunderte neben denen der heutigen Tage sehen und nicht zu entscheiden wissen, welchen der Vorzug zu geben.

Das Glas ist, wie schon oben gesagt, eine Verbindung der Kieselsäure mit verschiedenen Basen, von denen die Hauptrepräsentanten auf der einen Seite das Kali, auf der anderen der Kalk sind. Das Kali kann aber durch Natron, der Kalk durch Bleioxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd, viele andere Metalloxyde und bis zu einem gewissen Grade durch Thonerde vertreten werden. Stets muß aber wenigstens ein Glied von jeder dieser beiden Gruppen zugegen sein, denn die Verbindung des Kalis mit der Kieselsäure ist zwar glasartig, jedoch in Wasser löslich; eine Mischung von Kalk und Kieselsäure erweicht nur bei hoher Temperatur und wird nie durchsichtig. Das Glas ist daher ein Doppelsilicat, nur als solches ist es schmelzbar und widersteht den Einflüssen der verschiedenen Agentien. Obgleich sich die Basen unter einander austauschen lassen, so wird doch das Product in seinen Eigenschaften wesentlich dadurch verändert.

Die Natron- und Kalisilicate sind am leichtesten schmelzbar, und zwar um so leichter, je mehr der Gehalt an Alkalien vorwiegend ist. 1 Th. Kieselerde und 2 bis 3 Th. Kali oder Natron schmelzen schon in dunkler Rothgluth, das Glas ist aber selbst in kaltem Wasser löslich. Gleiche Theile Alkali und Kieselsäure bilden ein leicht schmelzbares, aber unvollkommen lösliches Glas. 1 Aeq. Alkali liefert mit 6 Aeq. Kieselsäure eine nur im Gebläsefeuer schmelzbare Verbindung. Die Kalisilicate sind im Allgemeinen schwerer schmelzbar wie die Natronsilicate; letztere haben einen schöneren Glanz wie jene, ihre Farbe ist aber stets etwas ins Bläuliche schimmernd, während die der Kaligläser vollständig farblos ist.

Die Kalksilicate sind weit schwerer schmelzbar wie die der Alkalien. Die am leichtesten schmelzbare Verbindung ist die von 1 Aeq. Kalk mit 1 Aeq. Kieselsäure — $CaO \,.\, SiO_3$ —; sie erfordert aber, um flüssig zu werden, das stärkste Schmiedefeuer. Die Verbindungen $3\,CaO \,.\, SiO_3$ und $4\,CaO \,.\, SiO_3$ werden bei derselben Temperatur nur erweicht. Die den Kalkverbindungen entsprechenden Magnesiasilicate sind nicht leichter wie diese schmelzbar. Der Kalk erhöht die Härte des Glases und ertheilt ihm einen schönen Glanz, ohne es zu färben.

Die Thonerdesilicate sind noch feuerbeständiger wie die vorhergehenden. Die Thonerde erhöht die Unschmelzbarkeit des Glases mehr wie irgend ein anderer von allen übrigen Bestandtheilen.

Die Eisen- und Manganoxydulsilicate sind leichter schmelzbar wie die entsprechenden Kalkverbindungen. Das Eisenoxydulsilicat hat eine dunkelgrüne Farbe und ist daher für den Fabrikanten ein sehr unwillkommener Begleiter des Glases. Seine Gegenwart läßt sich aber bei der allgemeinen Verbreitung des Eisens in der Natur nur schwierig ganz ausschließen. Der Einfluß desselben kann aber verringert werden, wenn man das Eisen in die höhere Oxydationsstufe überführt, da das Silicat des Oxyds eine gelbe Farbe hat, die, wenn es nicht in großen Mengen auftritt, ganz verschwindet. Man erreicht dieses durch einen Zusatz eines Oxydationsmittels und wählt als solches gewöhnlich den Braunstein, Mangansuperoxyd, $Mn\,O_2$. Die Verbindung des Mangans mit 2 Aeq. Sauerstoff wird in der Hitze zersetzt, giebt an 2 Aeq. Eisenoxydul 1 Aeq. Sauerstoff ab, verwandelt diese in 1 Aeq. Eisenoxyd, während das Manganoxydul, $Mn\,O$, sich zu einem farblosen Silicate löst. Man darf indessen bei dem Zusatz von Braunstein nie die zur Oxydation erforderliche Menge überschreiten, weil sich sonst eine Verbindung von Kieselsäure mit Manganoxyd, $Mn_2\,O_3$, bilden würde, wodurch dem Glase eine tief amethystrothe Farbe ertheilt wird.

Die Bleioxydsilicate sind um so leichter schmelzbar, je größer ihr Gehalt an Basis ist; gleiche Aequivalente Bleioxyd und Kieselsäure schmelzen schon bei Rothgluth. Das Bleioxyd äußert eine Wirkung, die der der Thonerde und des Kalkes gerade entgegengesetzt ist, und bildet daher einen wesentlichen Bestandtheil der leicht schmelzbaren Gläser. Alle bleihaltigen Gläser zeichnen sich durch ihre Weichheit, ihren hohen Glanz, ihre Farblosigkeit und ihr Lichtbrechungsvermögen vor allen übrigen aus. Die Zinkoxydsilicate sind den Bleioxydverbindungen analog.

Durch die Verbindung dieser verschiedenen Silicate unter einander entsteht das Glas, und je nach dem Vorwalten des einen oder des anderen werden die verschiedenen Glassorten gebildet, die man im Handel trifft. Bei der Classification der Gläser ist es schwierig, eine bestimmte Grenze zwischen der einen und der anderen Art zu ziehen, da sie sämmtlich stufenweis in einander übergehen, je nach der Weise der Fabrikation, je nach der Reinheit der Materialien. Tomlinson theilt die Gläser in:

1) Kali- und Bleioxydsilicate. Beispiele: Flintglas, Krystall und Straß.

2) Natron- und Kalksilicate, oder Kali-, Natron- und Kalksilicate. Beispiele: das gewöhnliche Fensterglas, das englische Kron- und Spiegelglas.

3) Kali- und Kalksilicate. Beispiele: das deutsche und französische Kronglas und das schwer schmelzbare böhmische Glas.

4) Natron-, Kalk-, Thonerde- und Eisensilicate. Beispiel: das gewöhnliche Flaschenglas.

Stein theilt die Gläser folgendermaßen ein (Die Glasfabrikation, Braunschweig 1862):

I. Classe. Glas mit einer oder zwei Basen, die derselben Gruppe angehören. Wasserglas, Kali- und Natron-, oder Kali- und Natronwasserglas.

II. Classe. Glas mit mehreren Basen, die verschiedenen Gruppen angehören.

Erste Gattung: Kalkglas.

1) Natron-Kalkglas.

2) Kali-Kalkglas.

Zweite Gattung: Bleiglas.

III. Classe. Gefärbte und getrübte Gläser.

Erste Gattung: Farbige Gläser.

Zweite Gattung: Trübe Gläser.

Die folgende Eintheilung, welche im Wesentlichen mit der von Knapp gewählten übereinstimmt, soll unserer Abhandlung zu Grunde gelegt werden:

1) Hohlglas. Unter diesem Namen versteht man die sämmtlichen Glasarten, welche an der Pfeife des Glasbläsers vollendet werden und kein Bleioxyd enthalten. Je nach der Reinheit der angewendeten Materialien erhält man verschiedene, zu verschiedenen Zwecken dienende Sorten. Man kann danach das Hohlglas eintheilen in:

a. Dunkelfarbiges Hohlglas: Natron- oder Kali- und Kalksilicat mit abwechselnden Mengen von Thonerde-, Eisenoxydul- oder Eisenoxydsilicaten. Je nach der vorherrschenden Menge des Eisenoxyduls oder Eisenoxyds erhält das Glas eine mehr oder weniger tief grüne oder gelbe Farbe. Anwendung zu Weinflaschen und überhaupt zu Gegenständen von geringem Werth.

b. Halbweißes Hohlglas. Mit denselben Bestandtheilen wie das vorige, aber geringerem Gehalt an Eisen. Anwendung: zu Arzneiflaschen, ordinairen Karaffen u. dergl.

c. Weißes Hohlglas, in welchem der Gehalt an Eisen auf ein Minimum reducirt ist. Zu diesem gehört auch das deutsche und französische Kronglas, welches sich vom gewöhnlichen Hohlglase nur dadurch unterscheidet, daß es weniger Natron, mehr Kali als dieses enthält und namentlich zu geschliffenen Gegenständen verarbeitet wird — böhmisches Glas.

2) Scheiben- und Fensterglas, englisches Kronglas. Die chemische Zusammensetzung ist dieselbe wie bei den besseren Sorten des Hohlglases, es unterscheidet sich von diesem nur durch die Manipulationen, welche bei der Darstellung der Gegenstände angewendet werden.

3) Spiegelglas. Ebenfalls von derselben Zusammensetzung, nur aus reineren Materialien.

Die drei vorhergehenden Arten kann man daher nach ihrer chemischen Constitution in eine große Gruppe zusammenfassen und diese als bleifreies Glas bezeichnen, im Unterschiede zu den folgenden bleihaltigen Gläsern. Diese zerfallen in:

4) Flintglas, Blei- und Kalisilicat. Aus diesem werden in England vielfach dieselben Gefäße dargestellt, welche man in Deutschland aus weißem Hohlglas anfertigt; man verwendet es aber auch vielfach zum Schleifen und zu Apparaten der Optik.

5) Krystallglas. Mit einem höheren Bleigehalt als das vorige; in einzelnen Fällen ist ein Theil der Kieselsäure durch Borsäure vertreten. Sein Name ergiebt seine Anwendung.

6) Straß. Die Masse zur Anfertigung künstlicher Edelsteine, von ähnlicher Zusammensetzung wie die beiden vorhergehenden, durch verschiedene Metalloxydsilicate gefärbt.

7) Email. Kali- und Bleioxydsilicat, in welchem die Kieselsäure häufig theilweis durch Zinn- oder Antimonsäure vertreten ist. Seine Beschreibung haben wir schon früher gegeben und verweisen daher auf Bd. II. S. 491. Zum Schlusse werden wir dann noch das

Wasserglas, ein lösliches Kali- und Natronsilicat, anführen, welches in neuerer Zeit so interessante und wichtige technische Anwendung gefunden hat.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Glases. Die folgenden Tabellen, geben eine Uebersicht über die procentische Zusammensetzung der verschiedenen Glassorten.

Flaschenglas (ordinäres Hohlglas).

	Berthier.			Dumas. Von Sèvres.	Dumas. Von Clichy	Maumené. Champagnerflaschen aus Böhmen.	?	?
	1	2	3	4	5	6	7	8
Kieselsäure	60,0	60,4	59,6	53,55	45,6	58,4	62,21	63,34
Kali } Natron }	3,1	3,2	3,2	5,48	6,1	1,8	1,91	2,01
			—	—	—	9,9	5,69	4,17
Kalk	22,3	20,7	18,0	29,22	28,1	18,6	22,93	21,34
Magnesia	—	0,6	7,0	—	—	—	—	—
Baryt	—	0,9	—	—	—	—	—	—
Manganoxydul	1,2	—	0,4	—	—	—	—	—
Thonerde	8,0	10,4	6,8	6,01	14,0	2,1	1,16	4,72
Eisenoxyd	4,0	3,8	4,4	5,74	6,2	8,9	6,10	4,42

Nr. 1: Glas von Sauvigny; Nr. 2: von St. Etienne; Nr. 3: von Epinac; Nr. 4: von Sèvres, aus einer französischen Fabrik.

Halbweißes Hohlglas aus französischen Fabriken nach Berthier.

	1	2	3	4
Kieselsäure	71,6	62,5	69,6	62,0
Kali	10,6	10,5	8,0	—
Natron	—	—	3,0	16,4
Kalk	10,0	16,2	13,0	15,6
Magnesia	—	—	0,6	2,2
Manganoxydul	0,3	1,2	—	—
Thonerde	3,0	4,5	3,6	2,4
Eisenoxyd	1,5	2,5	1,6	0,7

Verschiedene Arten weißes Glas.

	Rowney.	Peligot.	Berthier.	Gros.	Dumas.	Berthier.	Dumas.	Pelouze.		Otto.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kieselsäure	73,13	76	71,7	71,6	69,4	69,2	62,8	72,1	77,3	74,4
Kali	11,49	15	12,7	11,0	11,8	15,8	22,1	—	—	18,5
Natron	3,07	—	2,5	—	—	3,0	—	12,4	16,3	—
Kalk	10,43	8	10,3	10,0	9,2	7,6	12,5	15,5	6,4	7,2
Magnesia	0,26	—	—	2,3	—	2,0	—	—	—	—
Manganoxydul	0,46	—	0,2	0,2	—	—	—	—	—	—
Thonerde	0,30	1	0,4	2,2	9,6	1,2	} 2,6	Spuren	Spuren	0,1
Eisenoxyd	0,13	—	0,3	3,9	—	0,5				

Nr. 1: eine schwer schmelzbare böhmische Glasröhre; Nr. 2: böhmisches Glas; Nr. 3: Trinkglas von Neufeld in Böhmen; Nr. 4: zweite Probe aus derselben Hütte; Nr. 5: böhmisches Glas; Nr. 6: leicht schmelzbare französische Glasröhre; Nr. 7: französisches Kronglas; Nr. 8 und 9: bestes weißes französisches Glas; Nr. 10: böhmische Röhre.

Fensterglas.

	Dumas.							Richardson.	Cowper.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kieselsäure	69,65	69,25	68,55	68,65	68,5	68,0	69,0	66,37	71,4
Natron	15,22	11,30	12,88	17,70	13,7	10,1	11,1	14,23	15,0
Kalk	13,31	17,25	16,17	9,65	7,8	14,3	12,5	11,86	12,4
Thonerde	1,82	2,20	2,40	4,00	10,0	7,6	7,4	8,16	0,6

Nr. 1 bis 6: aus französischen Fabriken; 7 und 8: aus unbekannten englischen Fabriken; Nr. 9: Chance in Birmingham.

Spiegelglas.

	Berthier.	Tassaert.	Dumas.		Berthier.	Peligot.	Mayer und Brazier.			Jaeckel.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kieselsäure	72,0	76,0	75,9	73,8	68,6	67,7	77,36	78,68	77,90	72,31
Kali	—	—	—	5,5	6,9	21,0	3,01	1,34	1,72	—
Natron	17,0	17,0	17,5	12,1	8,1	—	13,06	11,63	12,35	11,42
Kalk	6,4	6,0	3,8	5,6	11,0	9,9	5,31	6,09	4,85	14,96
Magnesia	—	—	—	—	2,1	—	—	—	—	—
Manganoxydul	—	—	—	—	0,1	—	—	—	Spur	—
Thonerde	2,6	—	2,8	3,5	1,2	1,4	Spur	2,68	3,59	0,81
Eisenoxyd	1,9	1,0	—	—	0,2	—	0,91	Spur	—	—

Nr. 1 bis 4: französisches, Nr. 5: venetianisches, Nr. 6: böhmisches Glas; Nr. 7: British Plate Glass Company, St. Hellens; Nr. 8: London Thames Plate Glass Company; Nr. 9: London and Manchester Plate Glass Company, St. Hellens; Nr. 10: Münsterbusch bei Aachen.

Krystall- und Flintglas, Straß und Email.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Art des Glases ..	Krystall					Flintglas		Straß	Email	Opalglas	Französ. Lampencylinder
Fabrikationsort ..	London	Bonèche	Newcastle	?	England	Guinaud		?	?	Böhmen	
Analytiker	Berthier			Dumas	Faraday	Faraday	Dumas	Dumas		Peligot	Sauerwein
Kieselsäure	59,2	56,0	51,4	56,0	51,93	44,30	42,5	38,1	31,6	80,9	48,1
Kali	9,0	6,6	9,4	8,9	13,67	11,75	11,7	7,9	8,3	17,6	12,5
Natron	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	—	—	—	2,6	—	—	0,5	—	—	0,7	0,6
Thonerde........	—	1,0	1,2	—	—	—	1,8	1,0	—	0,8	—
Bleioxyd	28,2	34,4	37,4	32,5	33,28	43,05	43,5	53,0	50,3	—	38,0
Manganoxydul ..	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd.......	0,4	—	0,8	Spur	—	—	—	—	—	Spur	0,5
Zinnoxyd.......	—	—	—	—	—	—	—	—	9,8	—	—

Aventurin.

	Nach Hautefeuille. 1	2	3	Nach Levol. 4	Nach Peligot. 5	Nach Schnedermann. 6
Kieselsäure	61,6	60,39	60,66	60,5	67,7	65,2
Kali	21,0	5,70	21,92	22,0	5,5	2,1
Natron		11,31			7,1	8,2
Magnesia..................	—	0,08	—	—	—	4,5
Kalk	5,9	8,61	8,63	6,8	8,9	8,0
Thonerde..................	2,3	3,71	—	2,2	—	—
Eisenoxyd	4,2	2,50	4,90	3,7	3,5	6,5
Manganoxydul............	—	0,21	—	—	—	—
Zinnoxyd	—	2,48	—	—	2,3	Spur
Metallisches Kupfer	—	—	—	—	3,9	—
Kupferoxydul	5,0	4,05	3,89	4,8	—	3,0
Bleioxyd	—	0,69	—	—	1,1	—
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	1,5

Fehlerhafte Gläser, leicht erblindend und anlaufend.

	Nach Vogel und Reischauer. Spiegelglas, schwach bläulich.	Fensterglas.	Fensterglas, flockig.	Warrington. Flaschenglas.	Waldstein. Flintglas.
Kieselsäure	65,16	64,04	66,47	49,00	75,24
Kali	22,31	20,64	18,79	7,25	12,51
Natron.....................	2,47	4,94	5,61	2,00	—
Kalk	4,69	7,80	5,60	24,75	1,48
Thonerde	3,39	1,69	3,10	4,10	Spur
Eisenoxyd				10,10	Spur
Magnesia..................	Spur	Spur	—	2,00	—
Manganoxydul	Spur	Spur	—	—	—
Bleioxyd	—	—	—	—	10,48

Aus diesen verschiedenen Analysen lassen sich Formeln ableiten, durch die wohl die empirische Zusammensetzung angedeutet, aber keine rationelle Einsicht in die Constitution der Verbindungen gegeben wird, da die Formeln so complicirt sind und sich durchaus keine Analogien im Naturreiche finden. Die Glassilicate sind, und mehr läßt sich mit Sicherheit nicht nachweisen, Doppelverbindungen von Silicaten der Alkalien mit Silicaten der Erden. Die schmelzenden Glasmassen lösen einerseits große Mengen von Kieselsäure, andererseits große Mengen von Alkalien und alkalischen Erden; bei großer Hitze wird Alkali verflüchtigt; welche Verbindungen, welche Zersetzungen unter diesen Einflüssen entstehen, wissen wir aber nicht, da wir keine Mittel haben, die verschiedenen Silicate von einander zu trennen, weil sie nicht krystallisiren, sondern gleichförmige, völlig amorphe Massen bilden.

Je größer der Gehalt eines Glases an Kieselsäure wird, um so mehr erhöht sich sein Schmelzpunkt; bei einem zu großen Ueberschuß derselben ist selbst im heftigsten Ofenfeuer keine gleichmäßige Lösung der Masse mehr zu erreichen; aber völlig unschmelzbar ist selbst die reine Kieselsäure nicht, denn der Bergkrystall läßt sich beim Erhitzen zwischen den Polen einer sehr starken galvanischen Batterie in dünne Fäden ausziehen. Der Schmelzpunkt nimmt aber ab, je mehr Alkali zum Glase gefügt wird; damit ist dann aber auch, sobald ein Ueberschuß eintritt, das Aufhören der Eigenschaften des Glases verbunden. Das Glas ist um so leichter zersetzbar, je größer sein Gehalt an Basen; es verliert seinen Glanz, läuft an der Luft an, wird irisirend, bei Gegenwart einer noch größeren Menge von Basen, namentlich Alkalien, wird es von Säuren, unter Abscheidung gallertförmiger Kieselsäure, vollständig zerstört. Diese Uebelstände können aber auch eintreten, wenn das Glas bei der Bearbeitung nicht seine richtige Beschaffenheit erlangt hat, wenn die Temperatur nicht hoch genug gewesen ist, um eine Verbindung der Kieselsäure mit den Basen zu veranlassen; in der Praxis wird man dieses aber wohl nie finden, da eine so beschaffene Glasmasse nicht gleichförmig genug ist, um verarbeitet werden zu können.

Ein richtig beschaffenes Glas muß den Einflüssen der Luft und Feuchtigkeit, der chemischen Agentien, Säuren — mit Ausnahme der Flußsäure — und Alkalien widerstehen. Dieses findet aber nur bis zu einer gewissen Grenze Statt, der Zahn der Zeit nagt, wie an Allem, auch am Glase. Der gefährlichste Feind desselben ist die Feuchtigkeit; sie wirkt zwar nicht rasch (man kann ein gläsernes Gefäß viele Wochen lang im Wasser liegen lassen, ohne die geringste Veränderung daran wahrzunehmen), aber nach langer Zeit verlieren die Glasscheiben ihren Glanz, die Politur der Krystallgefäße geht verloren, und zwar in Folge einer Entziehung von Alkali. Der Ueberschuß von Kieselsäure, der sich dadurch in den äußersten Schichten findet, lagert sich in Form einer äußerst feinen Haut oder feiner Schüppchen auf derselben ab und übt einen wesentlichen Einfluß auf das Lichtbrechungsvermögen aus. Die früher völlig farblosen und durchsichtigen Scheiben werden irisirend, zeigen im Sonnenlichte alle Farben des Regenbogens. Andere Scheiben werden in Folge der sie bedeckenden Haut von Kieselsäure trübe und undurchsichtig, häufig blättert diese Schicht ganz ab und es bleibt dann eine matte, runzlige Glasfläche zurück. Bei gutem Glase vergehen aber Jahrhunderte, ehe solche Zersetzungen eintreten, bei schlechten Glassorten treten sie aber rasch, schon nach wenig Jahren ein.

Wärme befördert das Verderben des Glases sehr. Der Wärme und der Feuchtigkeit dürfte es vorzugsweise zuzuschreiben sein, daß die Fenster der Stallungen nie glänzend zu erhalten sind, sondern stets nach verhältnißmäßig kurzer Zeit irisirend werden. Dieses ist von Einzelnen durch die Ausdünstungen des Düngers, namentlich durch den Ammoniakgehalt der Stallluft zu erklären gesucht. Da aber keine Ammoniaksilicate existiren, so hat diese Erklärung wohl wenig Wahrscheinliches; eher kann man annehmen, die Kohlensäure übe neben Feuchtigkeit und Wärme einen zerstörenden Einfluß aus, indem sie die Silicate in kohlensaure Salze verwandelt.

Das Irisiren der Scheiben wird dann dadurch bewirkt, daß eine dünne Schicht freier Kieselsäure nach der Zersetzung auf dem Glase abgelagert wird, welche Brechung der Lichtstrahlen herbeiführt. Solchen Scheiben soll man nach Gresly*) den verlorenen Glanz durch Waschen mit verdünnter Flußsäure wieder geben können, wobei die abgeschiedene Kieselsäure zuerst gelöst wird. Da die Flußsäure aber auch das unzersetzte Glas angreift, so ist es nicht wahrscheinlich, daß man durch dieses Verfahren große Vortheile erlangen wird.

Der Einfluß von Luft und Feuchtigkeit ist besonders durch eine auf Hausmann's Veranlassung von Geuther**) ausgeführte Untersuchung eines antiken Gefäßes von grünlich weißem Glase, welches 1819 in der Nähe des Grabmals der Cäcilia Metella zu Rom aufgefunden wurde, nachgewiesen worden. Die Glasmasse war äußerlich mit einer zersetzten, undurchsichtigen Rinde umgeben, innerlich aber vollkommen glasig geblieben. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Rinde.	Glasmasse.
Kieselsäure	48,8	59,2
Thonerde	3,4	5,6
Kalk	11,3	7,0
Magnesia	6,8	1,0
Eisenoxydul	11,3	2,5
Manganoxydul	Spur	Spur
Natron	—	21,7
Kali	—	3,0
Wasser	19,3	—

Das Glas hat daher durch die anhaltende Einwirkung der Feuchtigkeit die Gesammtmenge der Alkalien verloren und ist in ein wasserhaltiges Silicat verwandelt worden.

Das Blindwerden des Glases, welches unter gewöhnlichen Umständen erst nach längerer Zeit eintritt, kann bei manchen Glasarten ganz plötzlich und namentlich bei geringer Erwärmung erfolgen. So beobachteten Vogel und Reischauer***) bei scheinbar ganz tadelfreien Gläsern, die zu Linsen geschliffen waren, beim geringsten Erwärmen ein Erblinden der Oberfläche und Abblättern kleiner Lamellen. Bei näherer Untersuchung erwies sich, daß sich ein wasserhaltiges Silicat gebildet hatte, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Ansehen durchaus nicht veränderte, aber bei der geringsten Erwärmung diese Ablösung von Schuppen zur Folge hatte. Der Wassergehalt der Schuppen betrug 12 Proc. Es wurden drei verschiedene Glassorten, welche dasselbe Verhalten zeigten, der Analyse unterworfen, bei der sich herausstellte, daß diese Gläser fast reine Kaligläser seien. Vogel und Reischauer folgern daraus, daß die reinen Kaligläser vorzugsweise die Eigenschaft haben, durch Wasseraufnahme ein von der Grundmasse in der Zusammensetzung abweichendes Si-

*) Génie industriel 1855, 64; Dingler's polytechn. Journal 136, 75.

**) Wagner's Jahresbericht 1856, 166.

***) Polytechn. Journ. 152, 181.

licat zu bilden, welche Veränderung unter gewöhnlichen Umständen dem Auge nicht wahrnehmbar ist, aber beim Erwärmen hervortritt. Die Analysen der betreffenden Glassorten s. unten. Ob ein Glas zu dieser Umwandlung geneigt sei, läßt sich leicht entdecken, wenn man es einige Tage lang in eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd legt. Fehlerfreie Gläser behalten nach dem Erwärmen ihren Glanz, während fehlerhafte dabei erblinden.

Die Eigenschaft des Glases, rasch zu erblinden, führt Weber*) auf eine unrichtige Zusammensetzung der Masse zurück und nimmt an, daß alle solche Gläser, welche zu reich an Alkali seien, am raschesten dem Verderben unterliegen. Man prüft nach ihm das Glas am besten dadurch auf seine Dauerhaftigkeit, daß man es den Dämpfen der Salzsäure aussetzt. Ein abgeschnittener Streifen des zu prüfenden Glases oder auch schon fertig geschliffene Gegenstände, Linsen u. dergl. werden auf eine mit concentrirter Salzsäure gefüllte Schale gelegt und das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt. So läßt man die Dämpfe 24 Stunden lang auf das Glas einwirken, nimmt dann das zu prüfende Glas fort und läßt es 24 Stunden lang in einem sorgfältig vor Staub und Ammoniakdämpfen geschützten Schranke liegen. Die so trocken gewordenen Gläser betrachtet man im durchfallenden Licht, zeigt sich ein weißer, leichter Beschlag, den man leicht abwischen kann, so sind die Gläser verwerflich. Wenn die Fehler stärker ausgeprägt sind, so ist der Beschlag sehr deutlich; solche Gläser sollte man füglich nicht einmal zum Verglasen nehmen. Bemerkt man im durchgehenden Licht keinen Beschlag, so betrachtet man sie im schräg einfallenden und zieht mit einer abgerundeten Messerschärfe einen Strich darüber. Das ist die feinste Beobachtungsweise, der leiseste Anflug wird hierbei bemerkbar. Bei sehr gutem Glase sieht man keinen Anflug, weniger haltbare Gläser zeigen denselben mehr oder weniger deutlich.

Das heiße Wasser wirkt weit energischer auf das Glas als das kalte. Destillirt man Wasser in Glasgefäßen, so wird das Destillat beim Verdampfen zur Trockne stets einen geringen Rückstand hinterlassen, ein Beweis, daß das Wasser Bestandtheile des Glases aufgenommen hat. Dieses war schon den Chemikern des vorigen Jahrhunderts bekannt; sie glaubten indessen, das Wasser würde durch das Kochen in Glasgefäßen in eine erdige Materie verwandelt, bis Scheele und nach ihm Lavoisier nachwiesen, daß die vom Wasser aufgenommenen Substanzen dem Glase entnommen seien.

Bei hoher Temperatur und starkem Druck wird das Glas durch Wasser vollständig zersetzt. Läßt man nach Daubree**) Wochen lang Wasser oder Wasserdampf bei 400° C. auf Glas einwirken, so wird es in eine weiße, kaolinartig aussehende Masse verwandelt, welche indessen fast nur aus krystallinischen Theilchen besteht. Es fanden sich darin viele Krystalle von Quarz, ferner dünne spießige Krystalle, die nahezu die Zusammensetzung des Wollastonits ergaben. Die Flüssigkeit, in welcher das Glas die Umwandlung erlitten hatte, enthielt ein kieselsaures Natron von der Zusammensetzung $(3\,NaO)\,.\,SiO_3$.

Auch Lensen*) beobachtete eine vollständige Entglasung in dem Manometerrohr eines Dampfkessels und zwar vorzugsweise an der Stelle, wo das Niveau des Quecksilbers befindlich war. Das Glas hatte dort durch längere Einwirkung etwa 4 Proc. seines Alkalis verloren.

Die äußere Oberfläche des Glases scheint die darunter liegenden Schichten zu schützen, denn man bemerkt allgemein, daß geschliffene Scheiben, obgleich sie anfangs einen vortrefflichen Glanz zeigen, weit rascher anlaufen, als gut geblasene Fensterscheiben. Noch auffallender ist dieses, wenn man das Glas in feines Pulver verwandelt, wie von Pelouze**) beobachtet wurde. Er zerrieb die Glasarten, deren Analyse wir oben in Nr. 8 und 9 der Tabelle des weißen Glases gegeben haben, auf einer Achatplatte zu äußerst feinem Pulver und kochte dies mit Wasser; es ergab sich dabei eine Zersetzung des Glases, welche zwischen 10 bis 33 Proc. des Ganzen variirte. Wurde das Glaspulver längere Zeit an der Luft liegen gelassen, so brauste es beim Befeuchten mit Säuren auf wie kohlensaure Salze. Wurde das Pulver in Wasser gekocht und Kohlensäure eingeleitet, so wurde diese rasch absorbirt, die Flüssigkeit enthielt kohlensaures Natron. Das Pulver einer jeden Glassorte hat, sobald es angefeuchtet ist, eine alkalische Reaction, es wird daher augenblicklich vom Wasser zersetzt.

Ungleich energischer wie das Wasser wirken die Alkalien und namentlich ihre concentrirten Lösungen auf das Glas ein. Die Gläser, deren man sich im Laboratorium zur Aufbewahrung der kaustischen Laugen bedient, bekommen nach kurzer Zeit feine Sprünge, die, von der Innenseite ausgehend, bald die ganze Glasmasse durchdringen und die Flaschen zerstören. Werden diese Gläser nur wenige Tage lang nicht gebraucht, so findet man häufig die geschliffenen Stöpsel derselben so fest in den Hals eingekittet, daß sie nicht mehr zu öffnen sind; die geringe Menge Alkali, welche beim Ausgießen die Wand des Halses benetzte und beim Aufsetzen des Stöpsels zwischen den Wandungen vertheilt wurde, hat sich dann mit den Silicaten des Glases verbunden und einen Cement gebildet, durch den beide Theile vereinigt werden.

Im Allgemeinen widersteht das aus Alkalien und Kalk dargestellte Glas den Einflüssen chemischer Agentien weit besser als das bleihaltige. Dieses sollte daher nie zur Anwendung in Laboratorien kommen. Salzsäure zersetzt ein solches Glas unter Abscheidung von Chlorblei, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bilden Schwefelblei, saures chromsaures Kali — chromsaures Bleioxyd, sogar das neutrale nur alkalisch reagirende phosphorsaure Natron nimmt Kieselsäure auf und zerstört das Glas — traurige Erfahrungen, die in einem englischen Laboratorium gemacht wurden. Auch

*) Polytechn. Journ. 171, 129.
**) Compt. rend. 45, 792; Wagner's Jahresbericht 1858, 244.

*) Wagner's Jahresber. 1862, 351.
**) Compt. rend. 43, 117.

bei diesem Glase tritt die Zersetzung um so leichter ein, je überwiegender sein Gehalt an Bleioxyd ist.

Bei ungleichen Wärmegraden verhält sich das geschmolzene Glas sehr verschieden. Weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bildet es eine flüssige Masse von der Consistenz eines nicht concentrirten Syrups. Bei einer so hohen Temperatur würde es sich nicht mit der Pfeife verarbeiten lassen; dieser Zustand ist aber der Abscheidung von Unreinigkeiten, nicht geschmolzenen Substanzen und dem Entweichen von Gasen sehr günstig, da erstere in der dünnflüssigen Masse zu Boden sinken, jene sich leicht ihren Weg an die Oberfläche bahnen können. Beim Sinken der Temperatur nimmt die Dünnflüssigkeit ab, allmälig wird das Glas so zähflüssig, daß eine bedeutende Quantität davon an einem Stabe, welchen man in die geschmolzene Masse taucht, hängen bleibt, ohne abzutropfen, daß sich ihm jede beliebige Gestalt ertheilen läßt, daß es sich zu den feinsten, seidenweichen Fäden ausziehen läßt.

Das Glas erhält sehr verschiedene Eigenschaften, je nachdem es schnell oder langsam aus dem geschmolzenen in den festen Zustand übergeht. Betrachten wir zuerst das Extrem des ersten Falles. Eine Quantität geschmolzenes Glas wird von der Pfeife des Glasbläsers in kaltes Wasser getropft, sie erhält dadurch die unter dem Namen Glasthränen bekannte Gestalt, Fig. 728.

Fig. 728.



Dem äußeren Anscheine nach unterscheiden sich diese Thränen nicht von gewöhnlichem Glase, sie sind durchsichtig, sie vertragen auf ihrem dickeren Theile einen ziemlich starken Schlag, ohne zu zerbrechen; sobald man aber von ihrem äußersten feinen Ende nur die kleinste Spitze abbricht, so hat das Bestehen der Thränen plötzlich aufgehört, mit einer schwachen Detonation sind sämmtliche Theile aus einander gerissen und der Glastropfen ist in ein feines unfühlbares Pulver verwandelt. Diese Erscheinung beruht darauf, daß die Oberfläche des glühenden Glastropfens in Berührung mit dem kalten Wasser plötzlich erstarrt, während die innere Masse sich noch auf einem weit höheren Temperaturgrade befindet und daher sehr ausgedehnt ist. Bald sinkt auch im Innern des erstarrten Tropfens die Wärme, die Glasmoleküle müssen dabei dem allgemeinen Gesetz der Contraction folgen, sie sind aber daran behindert, weil die äußerste Schicht des Glases schon das Maximum der Contraction erlitten hat und daher dem übrigen Theile nicht mehr folgen kann. Es entsteht dadurch eine große Spannung, weil jedes einzelne kleinste Glastheilchen im Innern die äußere unbewegliche Hülle an sich zu ziehen sucht. Wird nun die Spitze abgebrochen, so ist das Hinderniß an dieser Stelle fortgeräumt, die Glastheilchen nehmen dort den ihnen gebührenden Raum ein, sie reißen die nächst ihnen liegenden Massen mit sich fort und so geht die Bewegung von Atom auf Atom über; durch die Schnelligkeit, mit welcher dieses geschieht, wird die umgebende Luft plötzlich ausgedehnt und eben so rasch wieder comprimirt, und dieses ist die Ursache der schwachen Explosion.

Vogel*) bezweifelt die Richtigkeit dieser Erklärung, indem das Zerfallen der Glasthränen nicht eintrat, als er die äußere Spitze durch Eintauchen in Flußsäure fortnahm, wodurch derselbe Effect wie beim Abbrechen hätte eintreten müssen. Es gelang ihm aber nicht, eine bessere Erklärung dieser Erscheinung aufzufinden.

Eine ganz ähnliche Erscheinung findet bei den Bologneser Flaschen, Fig. 729, Statt. Es sind dieses kleine Glasmassen, die der Arbeiter aus dem Ofen nimmt, zu einem kleinen Kölbchen aufbläst und durch Hin- und Herschwenken möglichst rasch abkühlt, um nach dieser Probe den Zustand des ganzen übrigen Inhalts des Schmelzgefäßes beurtheilen zu können. Die äußere Oberfläche erstarrt dabei weit rascher als die inneren Theile; nach dem vollständigen Erkalten ist dann die Spannung so groß, daß ein kleines Steinchen, welches in die dickwandige Flasche fällt, oder die Berührung der inneren Oberfläche mit einem scharfen Instrument hinreicht, um das Glas zu zerbrechen.

Fig. 729.



Je rascher ein Glas daher abkühlt, desto zerbrechlicher wird es sein, um so mehr wird seine Sprödigkeit zunehmen. Um diesem Uebelstande zu begegnen, bringt man die vom Arbeiter verfertigten Gegenstände in einen Ofen, dessen Temperatur wenig unter dem Schmelzpunkt des Glases liegt, und läßt sie hierin ganz allmälig erkalten. Dennoch findet man häufig, daß selbst gut gekühlte Gläser bei raschem Temperaturwechsel, ja selbst manchmal scheinbar ohne alle äußere Veranlassung zerspringen. Eine definitive Erklärung hierfür zu geben, ist wohl nicht möglich; doch soll diese Eigenschaft nach Bontemps**) dem Glase fast ganz abgehen, welches ohne einen großen Zusatz von schon einmal verarbeitetem Glase angefertigt ist, da das Glas durch wiederholtes Umschmelzen immer spröder wird; aber selbst bei diesem sollte eine höchst sorgfältige Abkühlung nie versäumt werden. Man kann ein sprödes, sogenanntes trocknes Glas geschmeidiger machen, wenn man es ganz allmälig erwärmt und eben so langsam wieder abkühlen läßt. Dieses geschieht am besten, indem man die Glasgegenstände in einen Kessel mit kaltem Wasser oder Chlorcalciumlösung, oder noch besser Oel bringt, sie darin nach und nach bis zum Sieden der Flüssigkeit erwärmt, darauf das Feuer entfernt und das Glas bis zum vollständigen Erkalten der Flüssigkeit darin liegen läßt. Eine solche nachträgliche Kühlung sollte namentlich mit allen Glasröhren vorgenommen werden, deren man sich zur Anfertigung der Wasserstandszeiger für Dampfkessel bedienen will, da auf diese nicht allein Temperaturwechsel, sondern auch ziemlich starker Druck wirkt, wodurch ein Zerspringen um so leichter eintreten kann. Dieses Mit-

*) Polytechn. Journ. 153, 463.

**) Monit. industr. 1847, Nr. 1174 und Dingler's polytechn. Journ. 106, 358.

tel ist seit langer Zeit mit günstigem Erfolge angewendet, dennoch glaubt Penot*), das Glas müsse, um die Spannung seiner Molekülе zu verlieren, nicht allein bis nahe zum Schmelzpunkt, sondern (im Gegensatz zu Bontemps) bis zur völligen Schmelzung erhitzt werden.

Es giebt — nach Bontemps — ein ziemlich sicheres Mittel zu erkennen, ob ein Glas zweckmäßig verfertigt und gekühlt worden ist. Ein Stück eines nicht gekühlten Glases wird wegen seiner Nichthomogenität im Polarisationsapparate das Licht zersetzen. Es ist indessen zu beachten, daß selbst das bestgekühlte Glas bis zu einem gewissen Grade Polarisationserscheinungen giebt, weil die Kühlung nie ganz vollkommen ist. Es ist übrigens zwischen gekühltem und nicht gekühltem Glase ein so bedeutender Unterschied, daß man durch die Polarisationswirkung die Anfertigung des Glases controliren kann.

So sehr ein langsames Kühlen des Glases erforderlich ist, so treten doch auch wieder Uebelstände ein, wenn ein zu langsames Erkalten stattfindet und das Glas zu lange Zeit bei einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur erhalten wird. Es wird dann matt, undurchsichtig, sehr hart und leitet die Elektricität weit besser als das gewöhnliche Glas, welchem diese Eigenschaft fast gänzlich abgeht. Dieses Verhalten wurde zuerst von Reaumur im Jahre 1727 beobachtet. Er brachte Glasgegenstände, die mit einem Gemenge von entwässertem Gips und feinem Sande gefüllt waren, in eine Kapsel mit demselben Pulver, setzte sie in einen Fayenceofen und ließ sie während eines Brandes darin. Nachdem der Ofen erkaltet und die Kapsel entleert war, fanden sich die Glassachen vollständig verändert, ihre Durchsichtigkeit war verschwunden, sie waren entglast. Das Glas hatte alle Eigenschaften des Porzellans angenommen, so daß man das so behandelte Glas seit der Zeit Reaumur'sches Porzellan genannt hat.

Reaumur versuchte diese Methode in die Technik einzuführen und hoffte dadurch der Porzellanfabrikation Concurrenz zu machen; doch bis jetzt sind seine Erwartungen nicht erfüllt worden, da die Kosten, welche dadurch verursacht werden, dem Gewinne nicht entsprechen. Nach ihm beschäftigten sich Viele mit diesem Gegenstande, so namentlich d'Arcet, er stellte aus entglastem Flaschenglas Tafeln zum Belegen der Fußböden der Zimmer, chemische Apparate, Steine zu Mosaikarbeit und vieles Andere dar. Außer ihm studirten Dartigues, Keir, Pajot des Charmes, Fleurian de Bellevue, später namentlich Kersten, Dumas, Pelouze und Splitgerber diesen Proceß.

Die Trübung des Glases beruht darauf, daß sich ein Theil der Silicate bei dem langsamen Uebergang aus dem geschmolzenen in den festen Zustand zu krystallinischen Formen vereinigt, die sich häufig in kugeligen Massen aus der übrigen Substanz ausscheiden. Solche findet man namentlich auf dem Boden von Glashäfen, welche im Ofen langsam erkaltet sind. Häufig beginnt die Krystallisation aber an der Oberfläche und schreitet allmälig bis zum Mittelpunkt fort. Dieses hat man vorzugsweise Gelegenheit zu beobachten bei Glastafeln; die äußeren Schichten derselben sind dann vollständig porzellanartig geworden, während die innere Masse noch vollkommen glasig ist; bei längerem Erhitzen schreitet die Krystallisation fort, bis sie in der Mitte der Platte mit der von der entgegengesetzten Seite ausgehenden Krystallisation zusammentrifft; stets bleibt dann aber eine scharfe Grenzlinie, die gewöhnlich bräunlich gefärbt ist, wodurch deutlich angezeigt wird, daß die Krystallisation von beiden Oberflächen ausgegangen ist.

Man erklärte die Entglasung früher durch einen durch die anhaltende Hitze erlittenen Verlust an Alkali, und dieses scheint auch aus den folgenden Analysen von Kersten und Dumas hervorzugehen. Sie analysirten den weißen undurchsichtigen Theil und die denselben umgebende Masse von unverändertem Glase. Der Erstere**) unterſuchte ein Glas aus einer Fabrik im Plauenschen Grunde, welches im krystallinischen Theile ein specifisches Gewicht 2,77, im amorphen Theile ein specifisches Gewicht 2,63 hatte. Der Letztere**) analysirte eine in der Sammlung der polytechnischen Schule zu Paris befindliche, vom Boden eines Glashafens losgemachte Masse. Die Oberfläche derselben besteht aus einer undurchsichtigen, weißen krystallinischen Rinde, die aus Nadeln von einigen M.-M. Dicke zusammengesetzt ist. Die übrige Masse ist vollkommen durchsichtig, man bemerkt jedoch im Innern eine Menge weißer, undurchsichtiger Prismen, bald isolirt, bald in Gruppen sternförmig vereinigt, oft aber auch zahlreicher und dann Sphäroide bildend.

Die Analysen ergaben folgende Bestandtheile:

Kersten.

	Krystallinischer Theil	Unkrystallinischer Theil
Kieselsäure	58,8	60,39
Thonerde	3,3	6,10
Kalk	20,2	13,40
Eisenoxydul	3,5	—
Eisenoxyduloxyd (?)	—	3,10
Manganoxydul	4,2	2,20
Magnesia	0,5	0,40
Kali	2,7	14,41 (Kali und Natron)
Natron	5,5	

Dumas.

	Krystallinisches Glas.	Durchsichtiges Glas.
Kieselsäure	68,2	64,7
Thonerde	4,9	3,5
Kalk	12,0	12,0
Natron	14,9	19,8

Nach der Ansicht Anderer, und dieses scheint wohl die richtige zu sein, beruht die Krystallisation nicht auf einer Verflüchtigung von Alkali, sondern darauf, daß die alkalireichen Silicate sich in der Masse häufen, welche die krystallinischen Partien absetzt, während die Silicate, deren Gehalt an Alkalien geringer ist und die daher auch schwerer schmelzbar sind, wie der Rest, krystallinisch ab-

*) Monit. industr. 1847, Nr. 1176 und Dingler's polytechn. Journ. 107, S. 285.

*) Erdmann's Journal 29, 145.

**) Dumas' Handbuch der angew. Chemie 2, 598.

geschieden werden. Exacte Versuche von Pelouze*), Otto**), Splitgerber***) weisen nach, daß kaum eine, oder doch nur höchstens eine sehr geringe Gewichtsdifferenz beim Entglasen eintritt.

Daß nicht die Entglasung durch Verflüchtigung von Alkali herbeigeführt wird, geht auch unzweifelhaft aus neueren Analysen von Terreil†) hervor. Die Analyse 1 ist entglastes Glas, welches sich in den Häfen eines Flaschenglasofens zu Clichy-la-Garonne gebildet hatte, den man zu einer Reparatur langsam hatte erkalten lassen. Die Analyse 2 ist nicht krystallisirtes Glas, aus demselben Satze erblasen; 3 und 4 ein Stück Glas, welches zum Theil entglast (3), zum Theil durchsichtig war.

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	55,85	56,84	63,67	62,40
Kalk	24,14	21,15	18,65	18,14
Magnesia	7,63	6,37	6,12	4,47
Thonerde	2,22	3,64	4,98	7,21
Eisenoxyd	1,06	2,59	0,71	2,66
Natron	8,47	8,69	5,87	5,12
Kali	0,63	0,40		
Mangan	Spur	Spur	Spur	Spur
Specifisches Gewicht	2,824	2,724	2,857	2,610

Nach Pelouze beruht die Entglasung nur auf einer physikalischen Veränderung, die Bestandtheile des Glases bleiben dabei genau dieselben. Er sagt: Um dieses zu beweisen, braucht man nur das Gewicht von Glastafeln, welche sich auf der Sohle eines Kühlofens befinden, häufig während der Entglasung, die nach 24 oder höchstens 48 Stunden vollständig eingetreten ist, zu bestimmen; man findet dann, daß ihr Gewicht constant dasselbe bleibt, und wenn man eine gute Sorte weißes Glas anwendete, so ist es ganz unmöglich, etwas Anderes als Krystalle in der entglasten Masse zu entdecken. Diese Krystalle geben beim Schmelzen wieder ein durchsichtiges Glas von genau derselben Zusammensetzung wie das ursprünglich angewendete. Man kann die Entglasung und Schmelzung dann mehrere Male wiederholen, ohne bei der Analyse Verschiedenheiten entdecken zu können. Bei der zweiten und dritten Entglasung ändert sich das Gewicht des Glases ebenfalls nicht.

Die einfachste und leichteste Methode, das englaste Glas zu bereiten, besteht darin, eine Scheibe Fensterglas oder besser ein Stück Spiegelglas einem andauernden Erweichen zu unterwerfen. Nach der Natur des Glases und der Temperatur ist die Entglasung zwischen 24 und 48 Stunden bewerkstelligt. Die Glastafel gleicht nun einem Stück Porzellan, wovon man sie aber leicht unterscheidet, wenn man sie zerbricht. Man sieht dann, daß sie aus zarten, parallel und dicht an einander liegenden Nadeln besteht, welche senkrecht zur Oberfläche des Glases sind. Zieht man die Glastafel aus dem Ofen hervor, ehe die Entglasung vollständig bewirkt ist, so bemerkt man stets, wie schon oben gesagt, daß die Krystallisation an den Oberflächen beginnt und sich langsam bis in die Mitte der Platte fortpflanzt, so daß noch eine Scheibe durchsichtiges Glas in der Mitte der Platte bleibt. Längs der Linie, welche die Vereinigungspunkte der Krystalle bezeichnet, finden sich häufig krystallinische Sterne. In einigen seltenen Fällen verschwindet die faserige Textur und das entglaste Glas besitzt das Ansehen eines schönen weißen Marmors; bisweilen verschwindet auch dieses und die Krystalle werden durch eine Substanz ersetzt, welche man für Email halten könnte. Wenn man das Fensterglas und besonders das Flaschenglas in großen Massen in Häfen entglast, so bilden sich bisweilen grünlichgelbe Nadeln, welche manchmal klein und kurz, manchmal einen Centimeter lang sind, einander stark anhaften, in allen Richtungen verschlungen sind und leere Räume zwischen sich lassen; sie haben daher einige Aehnlichkeit mit Schwefelkrystallisationen.

Das entglaste Glas ist etwas weniger dicht, als das durchsichtige; seine Härte ist beträchtlich, denn es ritzt letzteres leicht und giebt Funken am Stahl. Es ist zwar spröde, aber viel weniger als das gewöhnliche Glas; es ist ein schlechter Wärmeleiter.

Man nahm früher allgemein an, das entglaste Glas sei fast unschmelzbar, auch Dumas spricht dieses noch aus. Nach Pelouze beruht diese Ansicht auf einem Irrthum, denn nach ihm schmilzt das krystallisirte Glas fast eben so leicht, als das amorphe, aus welchem es entstand.

Die Entglasung tritt um so leichter ein, je complicirter die Zusammensetzung der Glasmasse ist; so wird vor Allem das rohe, grüne Flaschenglas, welches außer Kali, Natron, Kalk auch bedeutende Mengen Thonerde und Eisenverbindungen enthält, leicht in Reaumur'sches Porzellan verwandelt. Schwerer entglast sich das weiße und noch schwerer das bleihaltige Flintglas. Letzteres hielt Reaumur für unveränderlich; es ist Pelouze aber gelungen, auch dieses zu entglasen; sein Bruch zeigt dann aber keine faserige Textur, sondern ist glatt und homogen.

Die Entglasung findet sehr leicht Statt, wenn man der geschmolzenen Masse solche Substanzen zusetzt, welche in der Temperatur des Glases nicht flüssig werden können. Diese eigenthümliche Erscheinung ist ebenfalls von Pelouze beobachtet worden. In einem Ofen, der nicht mehr benutzt werden sollte, ließ er zwei Glashäfen mit geschmolzener Masse stehen, rührte in einen der Häfen, nachdem das Glas darin so weit erkaltet war, daß es nur noch zähflüssig war, eine sehr kleine Menge Glassatz zu und erwartete das Erkalten des Ofens und der Häfen. Diese wurden dann herausgenommen und zerschlagen; in einem fand sich ein vollkommen klares und nur an der Oberfläche gering entglastes Glas, während das in dem anderen Hafen, welchem der Glassatz zugefügt war, vollständig in die porzellanartige Masse verwandelt war. Ein Zusatz von 1 bis 2 Proc. Sand ist genügend, um die nicht mehr zu heiße Masse vollkommen zu entglasen.

Ob diese Krystallisationen im Glase bestimmte Ver-

*) Compt. rend. Juni 1855, Nr. 26 und Dingler's polytechn. Journ. 137, 182.

**) Graham-Otto's Lehrbuch II. 2, 533.

***) Poggend. Annal. 76, 566 und Dingler's polytechn. Journ. 113, 28.

†) Compt. rend. 45, 693; Wagner's Jahresbericht 1857, 191.

bindungen oder nur zusammenkrystallisirte Gemenge isomorpher Silicate sind, ist wohl nicht zu entscheiden; die empirischen Formeln, welche sich aus der Analyse herleiten lassen, sind ebenso complicirt, wie die für die übrige Glasmasse, und geben uns kaum ein Bild über die Constitution der Verbindung. So berechnete Knapp*) nach den oben gegebenen Analysen von Dumas und Kersten folgende Formeln:

Dumas:
- Krystallisirtes Glas: $60\,SiO_2 + 15\,CaO + 15\,NaO + Al_2O_3$
- Grundmasse: $60\,SiO_2 + 18\,CaO + 12\,NaO + 6\,Al_2O_3$

Kersten:
- Krystallisirtes Glas: $68\,SiO_2 + 33\,(CaO.MgO.FeO.MnO) + 8\,(NaO.KO) + Al_2O_3$
- Grundmasse: $68\,SiO_2 + 20\,(CaO.MgO.FeO.MnO) + 12\,(NaO.KO) + 4\,Al_2O_3$

Selbst im gewöhnlichen, amorphen Glase sind Krystalle aufgefunden worden; nach Leydolt**) braucht man nur eine Glasplatte in einer gewissen Neigung in eine Mischung von Flußspath und Schwefelsäure zu stecken, sie so der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure einige Zeit lang zu überlassen, um die Krystalle an der Stelle, welche außerhalb des Gemenges befindlich war, beobachten zu können; es scheint demnach, daß ein amorphes Bindemittel zuerst von der Säure zerstört und die Krystalle freigelegt wurden.

Das specifische Gewicht des Glases variirt natürlich nach seiner Zusammensetzung; so ist namentlich das bleihaltige Glas weit schwerer als Natron- und Kaliglas. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß alles Glas bleihaltig sei, wenn sein specifisches Gewicht 2,8 übersteigt; über diese Grenze hinaus ist es aber unmöglich, aus dem specifischen Gewicht einen Schluß auf die Zusammensetzung zu ziehen.

Dumas bestimmte das specifische Gewicht von einigen Glasarten und fand folgende Zahlen:

Böhmisches Glas	2,396
Kronglas	2,487
Spiegelglas von St. Gobain	2,488
Spiegelglas von Cherbourg	2,506
Fensterglas	2,642
Bouteillenglas	2,732
Krystallglas	2,900—3,255
Flintglas	3,300—3,600

Auch Muspratt bestimmte das specifische Gewicht einiger Glasarten wie folgt:

Spiegelglas von Ravenhead	2,439
Kronglas	2,520
Grünes Hohlglas von St. Hellens	2,654
Gewöhnliches grünes Flaschenglas	2,715
Weißes Flintglas	3,000
Krystallglas von Leith	3,189

Fraunhofer's Flintglas zu optischen Zwecken hat ein specifisches Gewicht von 3,77 und Faraday's mit Borsäure dargestelltes Flintglas von 5,44.

*) Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie 3, 524.

**) Compt. rend. 34, 565 und Poggend. Annal. III. Reihe, 21, 494.

Rohmaterialien. Nach den oben angeführten Analysen und dem schon vorher Gesagten ergiebt es sich, daß die wichtigsten Bestandtheile des Glases Kieselsäure, Natron, Kali, Kalk und Bleioxyd sind; außerdem finden sich Thonerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd und Manganoxydul im Glase. Die ersteren sind wesentliche, die letzteren zufällige Bestandtheile, so namentlich Thonerde und die Eisenoxyde. Diese werden nie absichtlich zu der Glasmasse hinzugefügt, sondern gelangen theils als Nebenbestandtheile der Rohmaterialien in dieselbe, theils werden sie von der schmelzenden Masse durch Zersetzung der Substanz der Schmelzgefäße und Oefen aufgenommen und äußern dann häufig einen äußerst schädlichen Einfluß auf die übrige Masse, indem sie sie entweder färben oder sich auch wohl nicht gleichmäßig vertheilen und dann die aus dem Glase verfertigten Gegenstände durch Unebenheiten oder Streifen verunzieren.

Die sämmtlichen Rohmaterialien finden sich in der Natur ungemein verbreitet; man könnte daher wohl sagen, daß jede Gegend die zur Glasfabrikation erforderlichen Stoffe liefert. Nur in Betreff der Reinheit findet ein großer Unterschied Statt, der allerdings bei der Darstellung geringwerthiger Glasarten von unwesentlichem Einfluß ist, so daß man sich zu diesen stets der Stoffe bedienen wird, welche am leichtesten zugänglich sind, während die Qualität der feineren Glasarten einzig und allein, wenn wir von der technischen Ausführung des Processes abstrahiren, von der Güte der Rohstoffe abhängig ist; man wird deshalb in diesem Falle keine Kosten und Mühen scheuen dürfen, um sich die vorzüglichsten und durch Kunst gereinigten Substanzen zu verschaffen.

Die Kieselsäure findet sich in Form von Sand im Bette eines jeden Flusses, im Meere und wohl an allen Orten, welche früher vom Meere überschwemmt waren; sie ist dann aber gewöhnlich mit verschiedenen anderen Substanzen verbunden oder vermengt, nur einzeln finden sich Nester oder Mulden von wirklich reinem, nur aus Kieselsäure bestehendem Sande. In Deutschland haben wir u. A. bei Lemgo ein solches Lager, dessen Sand sehr gut zur Fabrikation des weißen Glases geeignet ist; er wird von dort weit versandt, z. B. einige schwedische Glashütten entnehmen ihren Bedarf von diesem Orte. In Frankreich kommt ein solches Lager im Walde von Fontainebleau vor, in England bei der Alum-Bay auf der Isle of Wight und Lynn an der Küste von Norfolk. Selbst von Australien wird viel Sand nach England gebracht. Der weiße Sand ist durch die Verwitterung und das Zerfallen des Quarzes oder quarzhaltiger Mineralien entstanden, man wird daher überall, wo man über den reinen Quarz verfügen kann, diesen ebenso gut wie den Quarzsand anwenden können. Der erstere unterscheidet sich von dem letzteren nur durch seine Form, indem er in festen Massen auftritt. Diese werden, nachdem sie aus dem Felsen losgehauen oder gesprengt sind, in eigenen Oefen bis zum starken Glühen erhitzt und plötzlich in kaltes Wasser geworfen (abgeschreckt, geschrenzt), ihr Zusammenhang wird durch die Contraction, das Eindringen des Wassers in die gebildeten Sprünge und

die plötzliche Dampfbildung sehr gelockert, so daß sie unter einem Poch- oder Stampfwerk leicht in mäßig grobes Pulver verwandelt werden können; dieses wird dann durch ein Mahlwerk vollkommen gepulvert und schließlich werden die feinen Theile von den gröberen durch Sieben getrennt. Aber auch nicht jeder Quarz ist zur Darstellung eines feinen weißen Glases geeignet, denn er kommt in der Natur sehr häufig mit Eisenoxyd vermischt, als eisenschüssiger Quarz vor; man erkennt dieses sofort, wenn man ein Stück davon zum Glühen erhitzt; bleibt der Quarz dabei völlig farblos oder wird er in Folge der feinen Sprünge weiß, so hat man reine Kieselsäure; wird er aber roth, so beweist dieses die Gegenwart des Eisenoxyds.

In anderer Form findet sich die Kieselsäure im Feuerstein, der durch die Ablagerung von Myriaden Kieselpanzern von Infusorien gebildet ist. Sein englischer Name ist Flint, und dieser ist auf das Flintglas übertragen, weil man es zuerst aus Feuersteinen, die in der Kreide an der Küste Englands sehr verbreitet sind, anfertigte. Die Feuersteine bieten aber dem Glasfabrikanten dieselben Schwierigkeiten wie der Quarz, sie müssen wie dieser zerkleinert werden; man wird daher überall, wo ein tauglicher Sand zu haben ist, diesem den Vorzug geben, um die nicht geringen Kosten der Zerkleinerung zu ersparen.

Ein anderes äußerst werthvolles Material für die Glasfabrikation ist die Infusorienerde, Kieselpanzer von Infusorien, wie der Feuerstein, aber von diesem dadurch verschieden, daß sie ein äußerst zartes, feines Pulver bilden. Die Kieselsäure, in dieser Form angewendet, wird sicher die Bildung des Glases sehr befördern, da sie wegen ihrer ungemeinen Vertheiltheit sich leicht mit den übrigen Materialien mischen läßt und daher auch die Silicate leichter bildet. Ein Lager dieser Erde ist in der Lüneburger Haide gefunden, wird aber bis jetzt noch nicht benutzt.

Bei der Fabrikation des Krystallglases und aller übrigen Sorten, wo es um eine absolute Farblosigkeit zu thun ist, wird man selbst den reinsten Sand nie unmittelbar gebrauchen, man unterwirft ihn einem Wasch- oder Schlämmproceß, um jede Spur fremdartiger Körper, wie Thon, der ihn gewöhnlich in geringen Mengen begleitet, oder selbst den Staub zu entfernen. Man bringt den Sand in einen großen Kübel mit Wasser, rührt ihn darin längere Zeit kräftig um, um alle specifisch leichteren Theile im Wasser zu suspendiren. Nach kurzer Ruhe entfernt man einen Zapfen in der Mitte des Gefäßes, läßt das trübe Wasser abfließen, ersetzt es durch frisches und wiederholt das Schlämmen so lange, bis das Wasser vollkommen klar abläuft. Der so gereinigte Sand wird getrocknet und sofort verbraucht oder, sorgfältig vor Verunreinigung geschützt, aufbewahrt.

Das Natron kommt in der Natur in großen Massen als Kochsalz (Chlornatrium) vor, wird in dieser Form aber wohl nur sehr selten und dann nur zu geringen Sorten Glas gebraucht. Man wendet es größtentheils als kohlensaures Natron an, welches früher allgemein durch Verbrennen der Seegewächse dargestellt und unter dem Namen Kelp, Varek und Barilla in den Handel gebracht wurde. Noch vor 40 Jahren stellte man in England das gewöhnliche Hohlglas und das Scheibenglas nur durch Zusammenschmelzen von Kelp und Sand dar. Die Asche der Seepflanzen, welchen der drei Namen sie auch führen mag, ist ein sehr unreines kohlensaures Natron, und enthält durchschnittlich wenigstens die Hälfte ihres Gewichts Kalk und andere Salze, Eisenoxyd, Thon u. s. w. Das Glas, welches daraus dargestellt wurde, war daher nur von geringer Qualität, es war nicht farblos, sondern häufig dunkelgrün. Es war daher für die Glasfabrikation von größter Wichtigkeit, als Leblanc im Jahre 1792 ein Verfahren entdeckte, das Chlornatrium in kohlensaures Natron umzuwandeln, wodurch man in Stand gesetzt ist, ein fast absolut reines Präparat darzustellen, und in welchem selbst die nicht in kohlensaures Natron umgewandelten Theile keinen schädlichen Einfluß auf die Qualität des Glases üben können. Die Franzosen machten sich diesen Vortheil bald zum Segen ihrer Glasindustrie zu Nutze, auch die Deutschen folgten ihrem Beispiele rasch, nur das sonst so praktische England blieb lange hinter den übrigen Nationen zurück; erst im Jahre 1831 wurde die Soda in England zur Glasfabrikation verwendet.

Statt des kohlensauren Natrons wendet man jetzt vielfach und fast allgemein in der Hohlglasfabrikation das schwefelsaure Natron — Glaubersalz — an, wie solches durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure und nachheriges Glühen erhalten wird. Das Glaubersalz wird zwar für sich durch die Kieselsäure in hoher Temperatur zersetzt; dieses ist jedoch schwierig, langdauernd und erfordert bedeutende Hitzegrade. Es wird aber sehr erleichtert, wenn man zu 100 Th. Glaubersalz 5 bis 6 Th. Kohlenpulver fügt. Die Schwefelsäure wird dadurch unter Bildung von Kohlenoxydgas in schweflige Säure verwandelt, die beim Glühen durch die Kieselsäure leicht ausgetrieben wird.

Ueber die Einführung des Glaubersalzes in die Glasfabrikation liegen interessante geschichtliche Nachweise vor, die wir nach Wagner*) hier mittheilen:

Die erste Idee, das Glaubersalz in der Glasfabrikation zu verwenden, ging Ende des vorigen Jahrhunderts von Lampadius in Freiberg aus, sie wurde indessen nicht weiter beachtet. Im Jahre 1803 fand der baierische Technolog v. Baader Gelegenheit, auf den Glashütten des baierischen Waldes Versuche mit Glaubersalz vornehmen zu lassen, deren Resultate, obgleich keineswegs befriedigend, ihm Veranlassung gaben, selbst eine große Tafelglashütte an der böhmischen Grenze anzulegen. Im Jahre 1808 veranlaßte Baader den Akademiker Gehlen (welcher häufig als Erfinder des Glaubersalzglases genannt wird), über die Glaubersalzglasfabrikation Versuche anzustellen, und lud ihn auf seine Fabrik ein, um sich von der Ausführbarkeit der ursprünglichen Methode von Lampadius zu überzeugen. Die Versuche Gehlen's gaben jedoch kein befriedigendes Resultat. Baader setzte seine Versuche im Großen fort und fand endlich die Zusammensetzung des

*) Jahresbericht 1857, 175; 1860, 292.

Glassatzes, der mit wenig Abänderungen noch heute in den Glashütten der gebräuchliche ist. Der Kaiser von Oesterreich bewilligte dem Oberbergrathe v. Baader „nach Ueberreichung einer eigenen, seine Verfahrungsmethode beschreibenden Abhandlung, durch ein Rescript vom 23. October 1811 eine Remuneration von 12,000 fl. W. W." Baader wurde wiederholt in einen Prioritätsstreit verwickelt. Zuerst ließ es sich Dr. Oesterreicher angelegen sein, dem Publicum die Meinung beizubringen, als ob Baader's Methode, das Glaubersalz zum Glasschmelzen anzuwenden, eigentlich nur die seinige wäre. Allein diese Ansprüche scheinen bald aufgegeben zu sein. Mit mehr Schein suchte man darauf in Wien die Meinung zu verbreiten, daß das Verdienst der Erfindung dem Akademiker Gehlen zukomme. Baader verwahrte sich gegen diese Annahme mit Gründen, welche vollgültig erschienen, und die um so weniger widerlegungsfähig sind, als sie auf streng nachweisbaren Thatsachen beruhen.

Wenngleich hiernach v. Baader unzweifelhaft als der Einführer des Glaubersalzes in die deutsche Glasfabrikation zu betrachten ist, so liegen doch jetzt Nachweise vor, daß in Rußland bereits lange vor ihm das Glaubersalz verwendet ist, denn:

Schon im Jahre 1764 stellte der später (1770) zum Mitglied der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften gewählte Herr Laxmann in Sibirien Versuche an, eine unreine Soda — welche er aus dem natürlichen Glaubersalze (Chudshir) der dortigen Salzgründe durch Glühen desselben mit Holzkohle (jedoch ohne Zusatz von Kalk) anfertigte — zum Glasschmelzen statt der Potasche zu verwenden. Nachdem er 1780 die Akademie der Wissenschaften wieder verlassen und 1781 als Bergrath nach Sibirien zurückgekehrt war, führte er den Gebrauch des natürlichen Natrons aus dem See Tsagan Noor (weißer See) auf der Schilkin'schen Glashütte, in der Nertschinskischen Provinz ein, und im Jahre 1784 richtete er in Gesellschaft mit dem Kaufmann Baranoff unweit Irkutsk, am Flüßchen Talza eine Chudshirglasfabrik ein, welche bis zu Laxmann's Tode (Januar 1796) im Gange war und mehre Provinzen mit solchem Glase versah.

In Zwickau in Sachsen arbeitet die Fabrik von Fikentscher bereits seit dem Jahre 1815 ständig mit Glaubersalz.

Das Kochsalz wird zwar ebenfalls von der Kieselsäure zersetzt, aber noch schwieriger als das schwefelsaure Natron; es kann eben wohl nur unter dem Einflusse von Wasserdampf, der sich ja immer durch die Verbrennung der Heizmaterialien im Ofen findet, stattfinden, da der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure verbindet, während der Sauerstoff mit dem Natrium und der Kieselsäure zusammentritt, um kieselsaures Natron zu bilden. Geringere Mengen von Kochsalz, mit größeren Quantitäten Soda oder Potasche vermengt, zersetzen sich nicht schwer im Glasofen; man fügt deshalb häufig zu dem Satz für Kaliglas bis zu 10 Proc. Kochsalz, um dem Glase durch den Natrongehalt größeren Glanz und Härte zu ertheilen.

Ein französischer Glasfabrikant Leguay verarbeitete im Jahre 1824 folgende Glassätze:

100 Th.	Glaubersalz,
100 „	Kochsalz,
165 „	Kieselsäure,
340 „	zerfallener Kalk;

oder:

100 Th.	Kochsalz,
123 „	Kieselsäure,
92 „	zerfallener Kalk*).

Unlängst ist ein Verfahren veröffentlicht, um Kochsalz direct in Soda zu verwandeln. Es besteht darin, daß man das Salz, mit Kieselsäure vermischt, in einem Strome von überhitztem Wasserdampf stark glüht. Es zerfällt dabei in Salzsäure und kieselsaures Natron; das letztere sollte dann in wäßriger Lösung durch Kohlensäure in kohlensaures Natron unter Abscheidung der Kieselsäure umgesetzt werden. Diese Methode ist unseres Wissens nirgends im Großen ausgeführt worden, weil man ihre Nichtrentabilität voraussah; es möchte aber wohl zu empfehlen sein, den ersten Theil des Processes in der Glasfabrikation zu verwerthen, man könnte sich ohne große Kosten ein kieselsaures Natron aus Kochsalz bereiten und dieses zu der Glasmischung statt eines anderen Natronsalzes fügen.

Eine andere Substanz, welche häufig das Natron für ordinaires Flaschenglas liefert, ist der Pfannenstein der Salinen. Er besteht im Wesentlichen aus schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk und kann daher unter Zusatz von Kohlenstaub und etwas mehr Kalk unmittelbar mit Sand verschmolzen werden.

Das Kali des Glases kommt sämmtlich aus dem Pflanzenreich. Es ist die Asche der Landpflanzen, die sich dadurch von der der Seepflanzen wesentlich unterscheidet, daß sie statt des Natrons Kali enthält. Die rohe Holzasche, und dieses ist das Material für geringere Sorten des Kaliglases, vereinigt die sämmtlichen unorganischen Bestandtheile des Holzes, also außer dem kohlensauren Kali schwefelsaures Kali und Chlorkalium, Kieselsäure, Kalk, Magnesia u. s. f. Aus ihr wird durch Extraction mit Wasser und Verdampfen der Lösung die rohe Potasche dargestellt, welche zwischen 50 bis 90 Proc., aber durchschnittlich nur circa 60 bis 70 Proc. kohlensaures Kali enthält. Zu allen mittelfeinen Glassorten ist die Potasche, von der man amerikanische Perl- und Steinasche, russische, illyrische und deutsche Potasche unterscheidet, hinreichend; zum Flint- und Krystallglase reinigt man die Potasche aber, indem man sie mit höchstens ihrem gleichen Gewicht Wasser anrührt, worin sich das kohlensaure Kali vollständig, das schwefelsaure Kali und Chlorkalium aber nur spurenweis löst, weil sie von einer so concentrirten Flüssigkeit nicht aufgenommen werden. Durch Filtration von den fremden Salzen befreit und zur Trockne verdampft, bildet das kohlensaure Kali ein vollkommen weißes Pulver, welches in diesem Zustande ein farbloses Glas bildet. Der nicht gelöste Theil kann dann zu weniger werthvollen Glassorten verarbeitet werden.

---

*) Descript. brev. d'inv. Bd. VIII. und Dingler's polytechn. Journ. 18, 235.

Die Kalisalze verhalten sich beim Schmelzen mit Kieselsäure ebenso wie die Natronsalze, alles oben Gesagte ist daher auch auf diese anwendbar.

Das schwefelsaure Kali wurde in Deutschland zuerst im Jahre 1826 angewendet und damit von dem Fabrikanten Long in Constein an der Donau ein vorzügliches Glas erblasen*).

Der Kalk kommt in der Natur in mächtigen Lagern als Kalkstein, Kreide und in anderen Formen vor, von denen aber nur diese für den Glasfabrikanten Wichtigkeit haben. Je nach der Qualität des darzustellenden Glases muß man aber auch bei diesem Rohstoff mit der Auswahl vorsichtig sein und sich vor der Anwendung durch die Analyse von der Reinheit des Kalkes überzeugen. Ueberall, wo die Kreide zu haben ist, wird man dieser den Vorzug geben, da sie nur wenig fremdartige Gemengtheile enthält und außerordentlich leicht zu zerkleinern ist. Ein fast nie fehlender Begleiter des kohlensauren Kalks im Kalksteine ist das kohlensaure Eisenoxydul; dieses macht ihn dann für alle weißen Gläser vollkommen unbrauchbar, da es je nach seiner Menge eine mehr oder weniger dunkelgrüne Färbung des Glases verursachen würde. Ein Gehalt an Magnesia verursacht keine Störung, das Glas wird höchstens etwas strengflüssiger.

Die Kreide oder der Kalkstein werden vor der Anwendung stets gepulvert; es ist indessen nicht nöthig, sie zum selben Grade der Feinheit zu bringen, wie den Quarz, da der Kalk in Berührung mit feingepulvertem Quarz und Alkalien nicht schwer löslich ist. In einzelnen Glashütten, namentlich in den französischen, pflegt man den Kalk vor der Verwendung zu brennen und den kohlensauren so in Aetzkalk umzuwandeln. Dieses bietet indessen nur geringe Vortheile, es sei denn, daß man eine weniger starke Kohlensäureentwicklung in den Schmelzgefäßen zu haben wünscht; aber auch dieses wird gewöhnlich nicht erreicht, da man den Aetzkalk so lange an der Luft liegen läßt, bis er durch Absorption von Wasserdampf und Kohlensäure zerfallen und so wenigstens theilweis wieder in kohlensauren Kalk verwandelt ist.

Eine andere Form, in der man den Kalk gern und häufig anwendet, ist der Kalkäscher der Seifensieder, ein Gemenge von Kalkhydrat und kohlensaurem Kalk, bei der Darstellung der Aetzlauge gewonnen; er enthält, da er selten ganz rein ausgewaschen wird, stets mehr oder weniger Kali oder Natron und ist daher gut zu verwenden. Zum ganz ordinairen Glase bedient man sich auch wohl der ausgelaugten Soda, Rückstände von der Fabrikation des kohlensauren Natrons, im Wesentlichen aus Schwefelcalcium bestehend.

Der Kalk macht das Glas strengflüssig; er verleiht ihm aber auch einen vortheilhaften Glanz, Härte und Dauer. Man darf aber eine gewisse Grenze im Zusatz des Kalkes nicht überschreiten, da das Glas sonst zu schwer schmelzbar wird, zum Entglasen geneigt ist und weil ein Ueberschuß von Kalk die Bildung sehr basischer Silicate veranlaßt, die dann die zur Sättigung erforderliche Menge Kieselsäure aus den Wänden der Schmelzgefäße, zusammen mit einer größeren oder geringeren Menge Thonerde, aufnehmen und so die Gefäße zerstören.

Die Zersetzung des Glaubersalzes wird durch den Kalk sehr erleichtert, man pflegt deshalb diesem Glase einen so großen Gehalt an Kalk zu geben, als geschehen kann, ohne den Tiegeln gefährlich zu werden.

Baryt und Strontiansalze sind von Döbereiner zur Glasfabrikation vorgeschlagen worden, und in einer Patentbeschreibung von Clay und Smith im Jahre 1838 erwähnt — ob sie aber wirklich jemals im Großen verarbeitet sind, ist wohl fraglich.

Das Bleioxyd, welches nur zum Flintglas, Krystall, Straß und Email gebraucht wird, kommt im Handel in vollkommen reinem Zustande vor; es wird in den Silberhütten beim Scheiden des Bleies vom Silber durch das Abtreiben gewonnen und wird dann Silberglätte oder Glätte genannt. Ungleich häufiger als dieses nimmt man aber zur Glasfabrikation ein anderes Oxyd des Bleies, die Mennige, deren Zusammensetzung der Formel Pb_3O_4 entspricht. Man zieht die Mennige der Glätte vor, weil sie eine Reduction des Bleies verhindert, die außerordentlich leicht durch in die Masse hineingelangten Staub, organische Substanz u. dergl. bewirkt wird und dann dem Glase eine schwarze Farbe ertheilt. Während der Schmelzung giebt 1 Aeq. Mennige 1 Aeq. Sauerstoff ab und verwandelt sich in 3 Aeq. Glätte; sollte daher eine Spur Blei reducirt sein, so wird es durch den freien Sauerstoff sofort wieder in Bleioxyd verwandelt und dadurch die Güte des Glases hergestellt. Andere Theile der organischen Substanz werden auch schon verbrannt, ehe sie eine Reducirung ausüben konnten. Die Empfindlichkeit des Bleiglases für reducirende Körper ist so groß, daß man z. B. aus solchem Glase gefertigte Röhren nicht in einer Gasflamme erhitzen kann, ohne ihnen eine schwarze Farbe zu ertheilen. Die basischen Bleisilicate üben dieselbe Wirkung auf die thönernen Schmelzgefäße, wie die Kalksilicate; im Uebrigen hat das Bleioxyd eine dem Kalk gerade entgegengesetzte Wirkung, — es erleichtert die Schmelzbarkeit des Glases außerordentlich, und zwar um so mehr, in je größerer Menge es zugesetzt wird.

Statt der Mennige kann man nach Krafft*) auch schwefelsaures Bleioxyd, welches in den Gewerben als Nebenproduct gewonnen wird, anwenden. 1 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd mit 2 Aeq. Kieselsäure und ½ Aeq. Kohle zusammengeschmolzen, giebt eine Glasmasse, die nur noch mit Glasbruch versetzt zu werden braucht, um ein gutes Krystallglas zu liefern.

Die bleihaltigen Gläser werden stets mit Kali, nie mit Natron gefertigt; dieselben sind vollständig farblos, sobald die richtigen Verhältnisse eingehalten werden; sie werden aber gelblich, wenn das Bleioxyd überwiegend ist.

Zinkoxyd, welches jetzt im großen Maßstabe fabrikmäßig dargestellt wird, wird namentlich von

*) Dingler's polytechn. Journ. 21, 39.

*) Repert. Chim. appl. 1, 390.

belgischen Fabriken zur Darstellung eines sehr schönen Glases benutzt. Nach Wagner*) soll man statt dessen ein Gemenge von Zinkblende, Schwefelzink und Glaubersalz anwenden können, wobei der Schwefel des Schwefelzinks die Schwefelsäure des Glaubersalzes der Art zersetzt, daß schweflige Säure entweicht, während das Zink oxydirt wird, so daß Natron und Zinkoxyd sich mit der Kieselsäure verbinden können.

Das Mangan, einer der nicht wesentlichen Bestandtheile des Glases, wird dem Glase nur zugefügt, um die grüne Farbe der Eisenoxydulsilicate zu heben. Man wendet es in Form von Braunstein an, welcher sich an einzelnen Localitäten in sehr reinem Zustande findet. Beim Ankauf sollte man immer darauf sehen, eine möglichst reine Waare zu erhalten, selbst wenn man sie unverhältnißmäßig theuer bezahlen muß; denn die gewöhnlichste Beimengung, welche im Braunstein vorkommt, ist das Eisenoxyd und dieses kann nur eine Verschlechterung des Glases herbeiführen.

Früher nahm man allgemein an, der Braunstein wirke nur als Oxydationsmittel, indem er das grüne Eisenoxydulsilicat in das gelbgefärbte Eisenoxydsilicat verwandele, wie wir schon oben angeführt haben. Nach Liebig**) ist es aber wahrscheinlicher, daß die rothe Farbe des Mangansilicats die ihr complementäre grüne Farbe des Eisenoxydulsilicats zerstört. Diese Ansicht wurde später durch Versuche im Großen von Kohn***) vollkommen bestätigt. Nach demselben ist ein Zusatz von Nickel und Antimon dem Braunstein vorzuziehen. Nickeloxyd wird in neuerer Zeit bereits von manchen Glashütten mit gutem Erfolge angewendet. Auch soll nach Schwarz Zinkoxyd von manchen Glashütten zum Entfärben gebraucht werden, obgleich die Art der Wirkung desselben nicht verständlich ist.

In anderer Hinsicht wirkt der Braunstein aber auch der oben erwähnten Mennige analog, er liefert während der Schmelzung eine Quelle von Sauerstoffgas, wodurch alle zufällig in die Masse gelangten organischen Substanzen, Kohlenstaub u. dgl., die schädlich auf die Farbe des Glases wirken würden, verbrannt werden. Zu diesem Zwecke kann man den Braunstein auch durch Salpeter oder weißen Arsenik, arsenige Säure, ersetzen.

Ein Ueberschuß von Braunstein bildet ein amethystfarbiges Silicat und wird demnach der ganzen Glasmasse eine röthliche Färbung ertheilen; sollte dieses eintreten, so kann man die Farbe wieder zerstören, indem man die Glasmasse eine sehr kurze Zeit lang mit einem Holzscheit umrührt.

Ein anderes Material, welches leider bei der Fabrikation in ziemlich bedeutenden Mengen gewonnen wird, ist das Bruchglas, Glasbrocken und das Heerdglas. Das erstere besteht aus zerbrochenen Glasgefäßen, die entweder durch Zufall zerstört oder absichtlich zerschlagen wurden, weil ihre Form oder ihr Aussehen fehlerhaft gerathen war; außer den selbstgewonnenen Glasbrocken pflegen die meisten Fabrikanten auch die aus der Umgegend aufzukaufen, da sie gewöhnlich für billigen Preis zu haben sind. Das Heerdglas ist die geschmolzene Glasmasse, welche beim Zerspringen eines Tiegels in den Ofenraum fließt, und dort theils durch Asche, theils durch die Bestandtheile des Ofenmauerwerks verunreinigt wird.

Die Glasbrocken werden zugesetzt, um die ganze Schmelzung und Zersetzung der Materialien zu erleichtern und zu befördern, dann aber auch namentlich um den sich ansammelnden Bruch zu verwerthen. Dabei muß man aber eine sorgfältige Auswahl treffen, alle gekauften Glasbrocken waschen und sortiren lassen, damit nur Gläser von derselben Beschaffenheit zusammengebracht werden und namentlich nie ordinaires Glas in einen Satz für feines Glas gelangt; ein Stück grünes Flaschenglas ist im Stande, mehrere Centner Masse für feines weißes Glas zu verderben. Das Heerdglas darf nur zu Flaschenglas gebraucht werden.

Außer den angeführten Materialien liefert die Natur eine große Anzahl von Producten, welche alle Bestandtheile des Glases enthalten und die daher wohl mit Vortheil zu einem mehr oder weniger guten Glase verarbeitet werden könnten. Es sind dies: der Feldspath und die mit ihm verwandten Mineralien, der Basalt, die Hornblende, der Pechstein, der Bimstein, der Phonolit, der Granit, viele Laven u. s. w. In nebenstehender Tabelle geben wir die Resultate der Analysen einiger hierhergehöriger Mineralien, aus denen ihre Anwendbarkeit für die Glasfabrikation deutlich hervorgehen wird.

Die Basalte zeichnen sich auf eine für den Glasfabrikanten unvortheilhafte Weise durch ihren großen Gehalt an Eisen aus, sie lassen sich aber dennoch zu ordinairem Flaschenglase gebrauchen, namentlich wenn man sie nicht in zu großer Menge zusetzt. In einer Glashütte zu Lamspringe verarbeitet man z. B. den Basalt vom hohen Hagen; je nach der gewünschten Qualität des Glases nimmt man dann mehr oder weniger davon; die ganz schwarzen Gläser zur Aufbewahrung von Chemikalien, die durch den Einfluß des Lichtes zersetzt werden, werden durch eine große Quantität Basalt gefärbt. Die Masse schmilzt leicht und läßt sich gut verarbeiten.

Nach Dumas läßt sich aus dem Feldspath ein Glas darstellen, wenn man 100 Th. davon mit 100 Th. Thon und 80 Th. Aetzkalk mischt; man erhält dann ein Glas von folgender Zusammensetzung:

	Feldspath.	Thon.	Glas.	
Kieselsäure	66	63	129	46,3
Thonerde	18	37	55	20,0
Kali	16	—	16	5,7
Kalk	—	—	80	28,0
			280	100,0

Dumas sagt über die Darstellung des Glases aus Lava Folgendes:

Als Chaptal im Jahre 1780 Professor der Chemie in Montpellier war, machte er den Vorschlag, die Lava anzuwenden. Ducros, Glashüttenbesitzer in der Gegend von Alais, schmolz mit Steinkohle die Lava des ausgebrannten Kraters von Montferrier ohne irgend

*) Jahresbericht 1857, 193.
**) Annal. Chem. Pharm. 90, 112.
***) Wagner's Jahresber. 1856, 163.

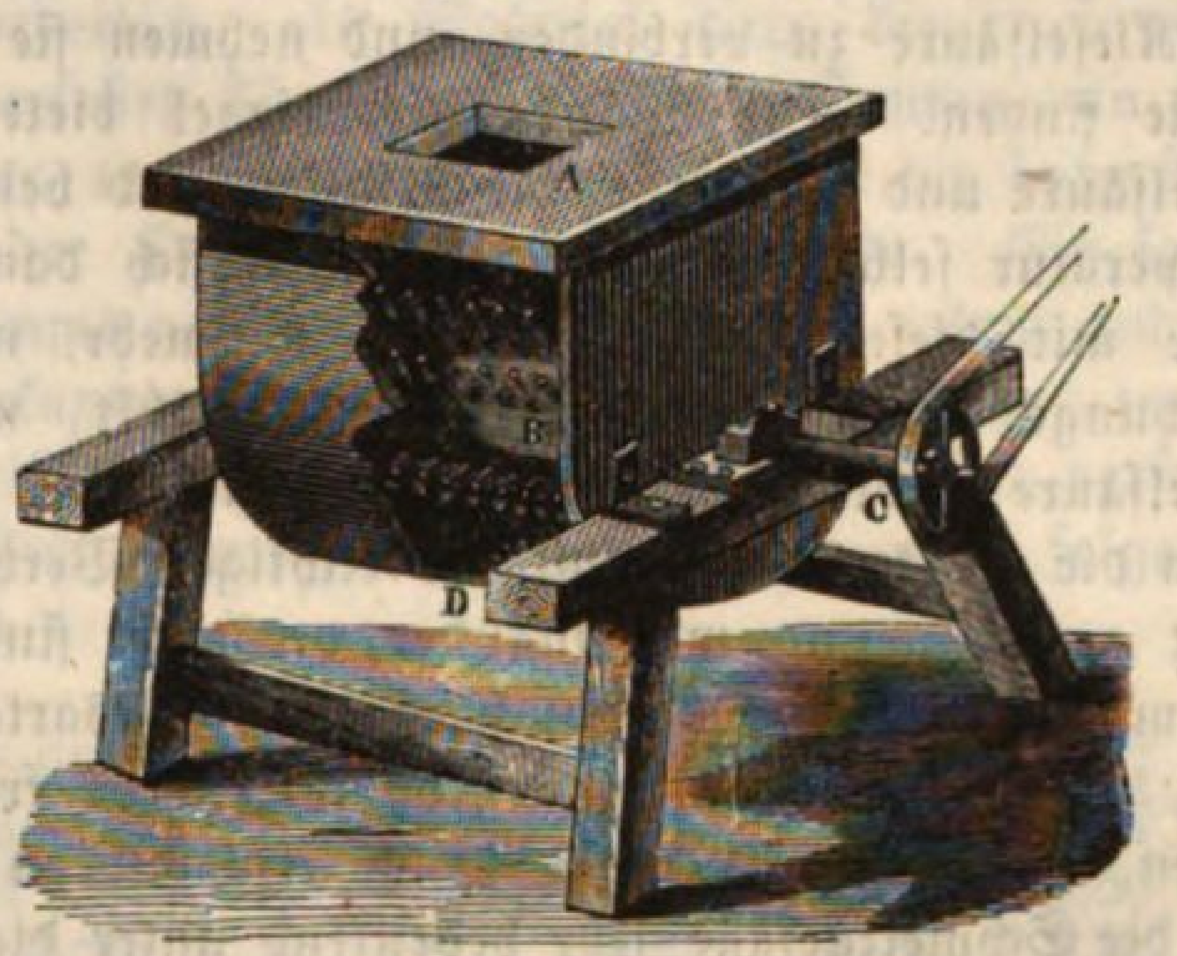
	Bimstein von Lipari.	Basalt von			Pechstein von Meißen.	Feldspath,			Lava,	
		Hasenberg.	Aschaffenburg.	Staffa.		gemeiner.	glasiger von Pausilippo.		feldspathartige von Chahorra.	doloritische, von Fogo.
Kieselsäure	77,5	44,5	41,8	48	73,0	65,52	67,87	48,83	59,26	52,46
Thonerde	17,5	16,7	17,4	16	14,5	19,15	15,72	7,48	21,01	14,25
Eisenoxyd	1,7	20,0	8,1	16	1,0	—	2,41	—	—	—
Eisenoxydul	—	—	5,1	—	—	—	—	18,75	4,23	14,47
Kalk	—	9,5	11,8	9	1,0	0,60	3,16	10,16	1,29	9,87
Magnesia	—	2,2	6,4	—	—	—	1,40	13,61	—	4,16
Kali	} 3	2,6	{ 0,6 }	} 4	1,75	{ 14,73	6,68	—	4,67	0,68
Natron			{ 6,2 }			{ —	2,86	—	8,49	3,90
Fluor	—	—	—	—	—	—	—	0,41	—	—
Wasser	—	2,0	2,7	5	8,5	—	—	0,50	—	—

eine Zuthat und fertigte einige Flaschen daraus an. De Castelvieil, ein anderer Fabrikant, schmolz mit Holz ein Gemenge von Sand, Lava und Natron und erhielt so leichtere und dauerhaftere Flaschen, als die auf gewöhnliche Weise fabricirten. Diese Bouteillen waren so gesucht, daß man kaum die eingehenden Bestellungen ausführen konnte; allein nachdem die Hütte vier Jahre lang so gearbeitet hatte, glichen die Flaschen den früheren nicht mehr, das Geschäft verlor seinen Ruf und man kehrte zur alten Methode zurück. Man arbeitete damals also mit einer anderen Lava, wie im Anfange. Hätte dem Fabrikanten ein Chemiker zur Seite gestanden, so würde durch die Analyse leicht der Fehler gefunden und redressirt sein durch eine passende Veränderung der Mischung; ein Industriezweig, der so glänzend begonnen, nahm ein so trauriges Ende.

Die Rohmaterialien wurden früher häufig in sehr grobem Zustande verschmolzen, in neuerer Zeit hat man indessen angefangen, sie sämmtlich fein zu pulvern und sorgfältig zu mischen. Jeder einzelne Bestandtheil des Glases passirt daher zuerst durch die Mühle und durch Siebe, die richtigen Quantitäten werden dann genau abgewogen und mit einander vermischt. Zu letzterem Zwecke nimmt ein Arbeiter nach einander eine Schaufel voll von jeder einzelnen Substanz, breitet diese Quantität entweder auf dem mit reinen Steinen belegten Fußboden oder auf dem Boden eines großen hölzernen Kastens aus und fährt damit fort, bis die ganze zu einer Schmelzung erforderliche Menge auf einen Haufen vereinigt ist. Dann schiebt er den Haufen auseinander, kehrt ihn zu wiederholten Malen über einander und bringt, nachdem er schon keine Verschiedenheiten in der Masse mit dem Auge mehr beobachten kann, die Mischung in den in Fig. 730 dargestellten Apparat.

Dieser Mischapparat wurde von Chance eingeführt. Er besteht aus einem hölzernen Kasten mit halbrundem Boden, der von einem starken Gerüst getragen wird. Im Deckel des Kastens ist bei *A* eine Oeffnung befindlich, auf welche ein Trichter oder Rumpf gestellt wird, um das Material eintragen zu können. Im Kasten ist ein hölzerner Cylinder *B*, der um seine Achse *C* durch Dampfkraft oder mittelst einer Kurbel drehbar und ringsherum mit hölzernen, schief gegen die Achse stehenden Pflöcken umgeben ist. Die Substanzen werden hierdurch auf das Innigste gemischt, nach einigen Umgängen des Cylinders öffnet man bei *D* am Boden des Kastens eine Klappe und läßt die

Fig. 730.



Mischung in einen darunter gestellten Trog fallen, um sie von dort in das Schmelzhaus zu bringen. Andere Fabrikanten bedienen sich eines um seine Achse drehbaren Fasses, ähnlich wie bei der Darstellung des Schießpulvers, aber sicherlich nicht mit demselben Erfolge.

Die Glasbrocken pflegt man nicht zu pulvern, sondern sie zuletzt nur oberflächlich in der Mischung zu vertheilen.

Die fertige Mischung der Rohmaterialien nennt man den Glassatz; die Verhältnisse, unter welchen er zusammengesetzt wird, variiren natürlich beträchtlich, je nach der Art des darzustellenden Glases. Aber auch für ein und dieselbe Qualität verwendet wohl kaum ein Fabrikant genau dieselben Quantitäten Rohmaterial wie sein nächster Nachbar, fast Jeder ändert daran, je nachdem seine Erfahrungen ihm die eine Mischung vortheilhafter erscheinen lassen als die andere, da diese leichter in seinem Ofen schmilzt wie jene, da sie ein gleichmäßigeres Glas giebt u. s. f. Es ist daher außerordentlich schwer, eine bestimmte Vorschrift zur Darstellung der verschiedenen Glassätze zu geben, alle sind mehr oder weniger auf rein empirische Erfahrung gegründet; wir wollen aber unten die von den besten Autoritäten aufgenommenen Verhältnisse bei der Beschreibung der Fabrikation jeder einzelnen Glassorte aufführen.

Beim Erhitzen der Glasmasse in den Oefen findet

allmälig mit der Steigerung der Temperatur fortschreitend eine Zersetzung Statt, die Kieselsäure verbindet sich mit den vorhandenen Basen und setzt die Säuren in Freiheit, die Schwefelsäure wird, wie oben angeführt ist, zerstört, die Kohlensäure des Kalks, der Soda, der Potasche entweicht in Form von Gasblasen, die ein Aufwallen der geschmolzenen Masse veranlassen; die Silicate verbinden sich mit dem Eisenoxyd und der Thonerde, wenn sie solche in der Mischung vorfinden; nach und nach kommt das Ganze in Fluß und bildet dann das Material, aus welchem die verschiedenen Gegenstände geformt werden können. Wenn weiter keine Zersetzung stattfände, so wäre es leicht, nach der Analyse eines guten Glases die Bestandtheile des Satzes zu berechnen; aber leider treten Hindernisse ein, welche diese Fabrikation außerordentlich erschweren, und diese beruhen auf der verschiedenen Schmelzbarkeit und der Flüchtigkeit der Materialien. In der Glühhitze gerathen die Alkalien, unter welcher Form man sie auch anwende, zuerst in Fluß; sie streben dann dahin, sich mit der Kieselsäure zu verbinden, und nehmen sie auf, wo sie sie finden. Die Wände der Tiegel bieten ihnen Kieselsäure und Thonerde, die Alkalien und bei höherer Temperatur selbst der Kalk verbinden sich dann theilweise mit diesen, und zwar um so mehr, wenn die Mischungsverhältnisse nicht richtig gewählt, wenn die Kieselsäure nicht in Form von feinstem Pulver zugegen, wenn die Materialien selbst bei richtigen Verhältnissen nicht genau genug mit einander vermischt sind. Aus diesem Grunde findet man auch in allen Glasarten Thonerde, selbst dann wenn die Rohmaterialien frei davon waren. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß die Schmelzgefäße sehr bedeutend unter dieser Wirkung der Schmelzung leiden und ein um so früheres Ende finden, je mehr sie dieser Zerstörung ausgesetzt werden.

Die Alkalien erleiden, wenn sie einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, eine Verflüchtigung; der Glasfabrikant hat dadurch nicht allein directen Verlust, indem ein großer Geldwerth dadurch unbenutzt bleibt, sondern die dampfförmigen Alkalien wirken auch auf die Seitenwände des Ofens, bilden Silicate, die im geschmolzenen Zustande herabrinnen, immer mehr Kieselsäure und Thonerde aufnehmend, und fallen zuletzt in die reine Glasmasse, die dadurch gefärbt und verdorben wird. Diese Verflüchtigung findet namentlich im Anfange der Schmelzung Statt, so lange das Alkali nicht mit Kieselsäure verbunden ist; denn sobald einmal das Glas fertig gebildet ist, wird kein Alkali mehr abgegeben, die fertige Masse kann sich wohl nicht mehr verändern, denn sie bleibt während der Verarbeitung ganz gleichmäßig; würde sie Alkali abgeben, so würde in demselben Maße der Schmelzpunkt steigen, was aber nicht stattfindet.

Bei einem Versuch wurde von Splitgerber ein Glas aus

100 Kieselsäure,
45,5 Soda (26,6 Natron) und
7 Kalk

geschmolzen; die Analyse des fertigen Glases zeigte folgenden Gehalt:

100 Kieselsäure
20,2 Natron und
6,6 Kalk.

Es waren daher 24 Proc. von der Gesammtmenge des Natrons verdampft worden — ein Verlust, der, wenn man ihn auf Geldwerth berechnet, enorme Summen repräsentirt.

Stein nimmt den Verlust an Alkali, gleichviel ob Kali oder Natron, im großen Betriebe zu 16 Proc. an.

Leider hat man bis jetzt noch kein Mittel, um diesem Verlust vorzubeugen; er läßt sich aber sicherlich verringern, wenn man die Materialien und namentlich die Kieselsäure auf das Feinste pulvert und für eine innige Mischung Sorge trägt. Gewiß könnte durch die Anwendung der oben erwähnten Infusorienerde mancher Centner Potasche und Soda erspart werden.

Außerdem empfiehlt Stein die Mischung noch inniger dadurch zu machen, daß man das Alkali in Wasser löse und so in den Satz bringe, das Ganze muß dann allerdings getrocknet werden, wozu besondere Vorrichtungen zu schaffen sind. Durch Anwendung von gebranntem Kalk soll das gelöste kohlensaure Alkali in Aetzalkali verwandelt werden, welches sich leichter mit der Kieselsäure verbindet. Endlich wird eine vorhergehende Frittung unter Zuleitung von überhitztem Wasserdampf vorgeschlagen, um dadurch die Kohlensäure der Alkalien und des Kalkes auszutreiben und sie so leichter in Silicate überzuführen.

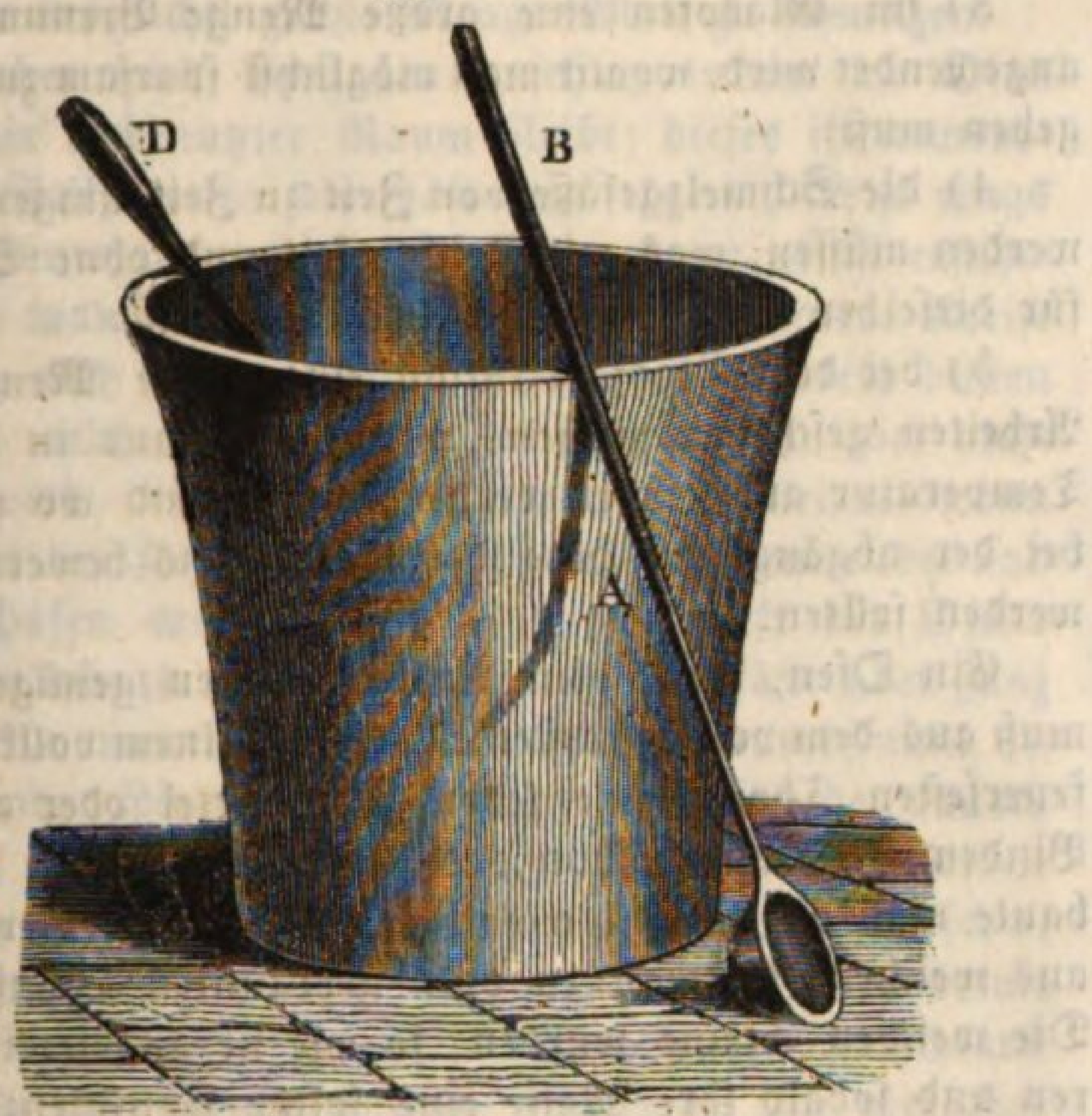
Wegen des starken Aufschäumens der sich zersetzenden Masse bringt man nie auf einmal die ganze Beschickung in das Schmelzgefäß, sondern wirft anfangs nur einige Schaufeln des Gemenges hinein. Diese gerathen bald in Fluß, die Kohlensäure entweicht, nach und nach tritt dann Ruhe ein; die nun flüssige Substanz nimmt kaum mehr den dritten Theil des Raumes der pulverförmigen Materialien ein. Sobald dieses geschehen, trägt der Arbeiter eine neue Quantität hinzu, und so fort bis der Tiegel gefüllt ist.

Früher pflegte man die Masse, ehe sie in die Tiegel eingetragen wurde, in eigenen Oefen bis zum anfangenden Schmelzen zu erhitzen. Das zusammengesinterte Product nannte man Fritte. In neuerer Zeit hat man diese Procedur aber ganz aufgegeben, da keine wesentlichen Vortheile dadurch erreicht werden.

Die Schmelzgefäße, Tiegel, Häfen. Die Form der Häfen ist aus nachstehenden Zeichnungen, Fig. 731 und 732, ersichtlich. Sie sind entweder oben offen wie Fig. 731, oder überwölbt wie Fig. 732. Die erstere Form dient zur Fabrikation des Hohlglases, des Fensterglases und überhaupt aller bleifreien Gläser, während die letztere zur Darstellung bleihaltiger Gläser, also des Flint-, Krystallglases und des Straß, gebraucht wird, weil die Masse dieser Gläser weit mehr vor Staub und Kohlentheilchen geschützt werden muß wie die andere, um jede Reduction des Bleioxyds auf das Sorgfältigste zu vermeiden. Außer zur Fabrikation der bleihaltigen Gläser verwendet man die geschlossenen Häfen auch bei Steinkohlenfeuerung zu allen feinen weißen Glassorten, um diese vor Asche und Flugstaub zu schützen. Die oben überwölbten Häfen bieten in dieser Hinsicht große

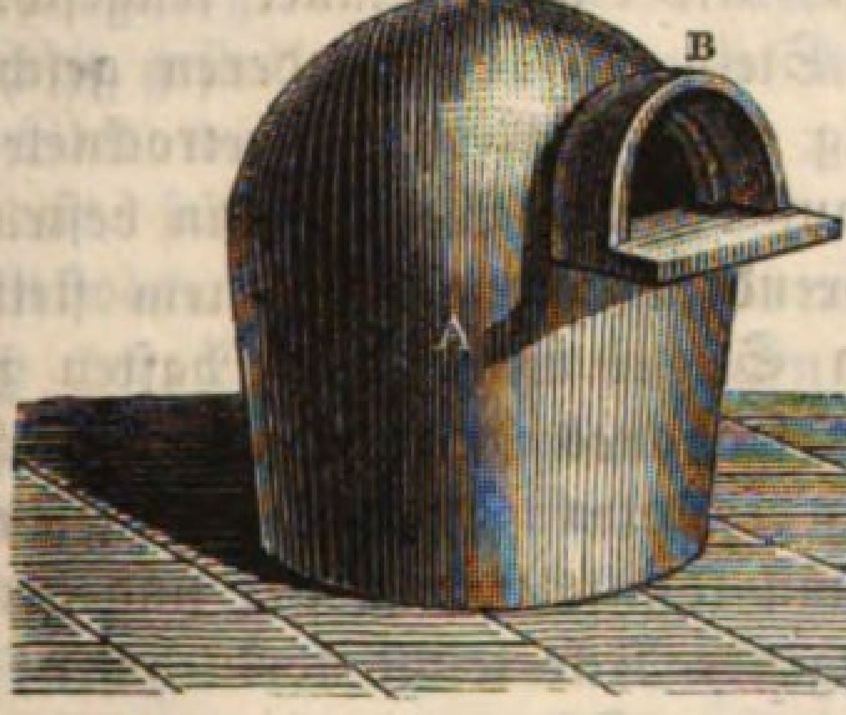
Vortheile; aber sie erfordern auch eine so hohe Temperatur, daß man das gewöhnliche Glas wegen des großen

Fig. 731.



Aufwandes von Brennmaterial nicht darin fabriciren kann. Die Temperatur, welche zur Darstellung des

Fig. 732.



Bleiglases erforderlich ist, wird dagegen sehr gut in solchen Häfen erreicht. Die Flintglashäfen haben an der einen Seite einen muffelförmigen Ansatz *B*, der außerhalb der Ofenwand befindlich ist und der sowohl zum Eintragen der Masse als zum Herausnehmen des zu verarbeitenden Glases dient. Während der Schmelzung wird ein der Oeffnung im Ansatze entsprechender Deckel vor dieselbe gesetzt, um sie zu verschließen.

Außer den angegebenen findet man jedoch noch verschiedene andere Formen der Häfen, z. B. elliptische, oben mit einem Wulste versehene u. a. Es sind jedoch die gewöhnlichen conischen Häfen und die bedeckten die gewöhnlichsten und am meisten verwendeten.

Die Häfen für Hohlglas sind in englischen Glashütten gewöhnlich 4½ Fuß hoch, ihr größter Durchmesser beträgt 4 bis 5½ Fuß, der Durchmesser am Boden 3 Fuß 4 Zoll bis 3 Fuß 6 Zoll.

In Deutschland nimmt man im Allgemeinen die Häfen weit kleiner und richtet sie meistens so ein, daß ein Arbeiter den Inhalt derselben in einer Arbeitsschicht verarbeiten kann. Hiernach werden den verschiedenen Glasarten auch Häfen von verschiedenem Inhalt gegeben. Nach Stein rechnet man die Häfen zu

Weißglas zu 120 bis 180 Pfd. Inhalt oder zu 1 bis 1½ Cbkf.
Tafelglas „ 225 „ 400 „ „ „ „ 2 „ 3⅓ „
Geblas. Spiegeln zu 400 „ „ „ „ 3⅓ „

Was die Form betrifft, so soll der obere Durchmesser eines Hafens gleich seiner Höhe oder etwas größer, der untere Durchmesser um 4 bis 5 Zoll kleiner als der obere sein. Bei einem oberen Durchmesser von 18 bis 24 Zoll beträgt die Wandstärke oben am Rande 1½ Zoll, am Boden 2 Zoll, der Boden selbst ist 2½ Zoll stark zu machen. Bei einem oberen Durchmesser von 36 Zoll ist die Wandstärke von 2 bis 2½ Zoll, die Bodenstärke von 3 bis 3½ Zoll genügend.

Je nach der beabsichtigten Quantität des in einer Schmelzung darzustellenden Glases kommen folgende Dimensionen der Häfen in Betracht (Stein):

	Höhe.	Durchmesser oben.	Durchmesser unten.
120 Pfd.	14 Zoll	14 Zoll	12 Zoll
180 „	16 „	16 „	14 „
225 „	18 „	18 „	15 „
400 „	20 „	20 „	16 „
600 „	24 „	24 „	20 „
2000 „	30 „	30 „	25 „

Zur Anfertigung der Häfen ist die größte Sorgfalt erforderlich; als Material dazu dient ein möglichst feuerfester Thon, der höchstens Spuren von Kalk und Eisen enthalten darf, weil er sonst die hohe Temperatur der Oefen nicht ertragen würde. Ein solcher Thon kommt nur an wenig Orten vor; jedem anderen ist der bekannte Stourbridge-Thon vorzuziehen; er wird zur Fabrikation der Glashäfen in alle Länder versandt. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	Richardson.		Muspratt.	
Kieselsäure	63,70	64,10	63,99	61,77
Thonerde	20,70	23,15	20,84	18,97
Kalk	1,30	—	0,30	1,53
Magnesia.....	—	0,90	0,94	0,91
Eisenoxyd	1,00	1,85	0,75	0,17
Wasser	10,30	10,00	11,67	14,79
Verlust.......	3,00	—	1,51	1,86

Der Thon wird stets mit Chamotte, Ueberresten alter Häfen, die schon dem Feuer ausgesetzt gewesen sind, vermischt; beide werden zuerst in trocknem Zustande gemahlen, gesiebt und möglichst gleichförmig mit einander vermischt, dann mit Wasser angefeuchtet und während einer längeren Zeit täglich durchgeknetet. Ein Arbeiter breitet zu dem Zwecke einen Ballen der Mischung auf einer hölzernen Unterlage aus und sucht durch Treten mit den bloßen Füßen eine gleichmäßige Mischung herbeizuführen und alle in dem Gemenge eingeschlossene Luft zu entfernen. Jede Ungleichheit in der Mischung wird sofort vom Arbeiter wahrgenommen und kann dann sogleich beseitigt werden. Die Quantität des Chamottes ist in den Fabriken sehr verschieden und muß sich ganz nach der Plasticität des Thons richten; man kann ohne Schaden so viel hinzufügen, als der Thon aufnehmen kann, ohne bröcklich zu werden. Nachdem diese Bearbeitung vollendet ist, formt man aus dem Thon cylinderförmige Stücke von 4 Zoll Länge und 2½ Zoll Dicke, aus denen der Töpfer den Hafen anfertigt; bis zum Augenblicke ihrer Verwendung verwahrt man diese Thonstücke an einem feuchten Orte und bedeckt sie, um ein Austrocknen zu vermeiden, mit einem durchnäßten Tuche. Aus den Thoncylindern wird zuerst der Boden des Hafens gebildet, indem man auf

einem kreisrunden starken Brette, von dem Durchmesser des anzufertigenden Hafens, ein Thonstück an das andere legt und jedes einzelne mit dem neben ihm befindlichen durch Pressen und Klopfen genau vereinigt, ohne irgend welche Zwischenräume zu lassen. Nachdem der Boden vollendet ist, legt man die Thonstücke rings um den Umkreis und baut auf diese Weise mit denselben Vorsichtsmaßregeln die Wände von unten auf in die Höhe, wobei der Töpfer sich keiner Form bedient und außer seinen Händen und einem Zollstock keiner weiteren Werkzeuge bedarf. Die fertigen Häfen werden in einem besonderen Raume bei einer Temperatur von 20 bis 25° getrocknet, wozu, wenn es mit der nöthigen Sorgfalt geschehen soll, 2 bis 3 Jahre erforderlich sind. Ein geschickter Hafenmacher kann mit zwei Gehülfen wöchentlich 3 bis 4 der großen englischen Häfen anfertigen.

In deutschen Glashütten läßt man die Häfen häufig in hölzernen Formen anfertigen. Man erreicht dadurch jedoch keine wesentlichen Vortheile, da ein geschickter Arbeiter sie aus freier Hand ebenso gut und ebenso leicht macht als ein anderer mit der Form.

Nach dem vollkommenen Austrocknen wird der Hafen in einem eigenen Ofen angewärmt; er wird dabei zuerst einer sehr gelinden Wärme ausgesetzt und ganz allmälig zum Rothglühen gebracht. In diesem Zustande überzeugt man sich von der richtigen Beschaffenheit, man wirft ein Kohlenstückchen gegen die Seite des Hafens; verursacht dieses einen hellen, klaren Ton, so kann man annehmen, der Hafen sei gut gerathen, und darf hoffen, er würde ungefähr 6 bis 7 Wochen lang zu gebrauchen sein; ist der Ton aber dumpf und klanglos, dann weiß man im Voraus, daß man wenig Dienste vom Hafen haben, daß er ein frühzeitiges Ende in der Gluth des Ofens nehmen wird. Nach und nach erreicht der Hafen im Anwärmeofen die volle Weißgluth; man nimmt ihn dann heraus, bringt etwas Glasscherben in denselben, die augenblicklich schmelzen, und verbreitet die flüssige Glasmasse sorgfältig über den Boden und die Seitenwände; der so eingeglaste oder ausgesäumte Hafen wird dann durch eine zu dem Zwecke gemachte Oeffnung in den eigentlichen Schmelzofen gebracht — eine furchtbare Arbeit, von der sich nur der einen Begriff machen kann, der sie selbst gesehen hat.

Die Oefen. Die Construction der Glasöfen ist außerordentlich schwierig, weil sie Bedingungen zu erfüllen haben, die zu gleicher Zeit Veranlassung zu ihrer Zerstörung sind; sie müssen sehr hohen Hitzgraden widerstehen und sind großen Temperaturveränderungen ausgesetzt. Der Ofen ist daher in fortwährender Bewegung, in Expansion und darauf folgender Contraction begriffen. Andere Schwierigkeiten der Construction beruhen darauf, daß*)

1) Stoffe in den Glasöfen geschmolzen werden, welche sich zum Theil verflüchtigen und in diesen hohen Temperaturen die Materialien, aus welchen der Ofen besteht, angreifen;

2) das Glas, eine durchsichtige Masse ist, welche die mindeste Verunreinigung, wenn nicht ganz unbrauchbar macht, so doch den Werth derselben sehr verringert;

3) im Glasofen eine große Menge Brennmaterial angewendet wird, womit man möglichst sparsam zu Werke gehen muß;

4) die Schmelzgefäße von Zeit zu Zeit umgewechselt werden müssen, was mit Leichtigkeit und ohne Schaden für dieselben und den Ofen geschehen muß;

5) bei der Glasfabrikation eine große Menge von Arbeiten geschehen müssen, welche auch nur in höherer Temperatur ausgeführt werden können und wo möglich bei der abgängigen Hitze des Glasofens bewerkstelligt werden sollten.

Ein Ofen, der diesen Anforderungen genügen soll, muß aus dem vorzüglichsten Material, einem vollkommen feuerfesten Thon, ohne jeden Kalkmörtel oder anderes Bindemittel außer Thon, construirt werden. Früher baute man die Oefen, wie Prechtl anführt, entweder aus weichen, lufttrocknen oder gebrannten Thonsteinen. Die weichen Steine wurden, so wie sie angefertigt waren und sobald ihre Masse eine solche Consistenz hatte, daß eine Bleikugel bei einer Fallhöhe von 25 bis 35 Zoll nicht mehr als um die Hälfte ihres Durchmessers in den Thon einschlug, nach dem Modell des Ofens auf einander gelegt, mit einem Bläuel festgeschlagen, und so wurde ein Stein auf den anderen geschichtet, bis der Ofen fertig war. Mit den getrockneten Steinen verfuhr man auf dieselbe Weise; man bestrich nur die einander berührenden Seiten mit einem steifen Thonbrei, um einen Stein am anderen haften zu machen. Diese Art des Ofenbaues hatte manche Vortheile; man konnte den ungebrannten Steinen leicht jede beliebige Form geben, man konnte mit Messer und Schaber jede scharfe vorspringende Ecke leicht fortnehmen, nach dem Brennen bestand der Ofen aus einem einzigen Stücke festen Thons, aber beim Eintrocknen schwand der Thon sehr, das Austrocknen mußte langsam geschehen, das Anwärmen erforderte Monate lange Zeit, und dennoch riß die Masse sehr häufig, so daß man gezwungen war, den Ofen erkalten zu lassen, um die entstandenen Fugen auszubessern. Diese Nachtheile waren so groß, daß man es wohl ganz aufgegeben hat, die Oefen auf diese Weise zu bauen; man wendet jetzt dazu die gebrannten feuerfesten Steine an, die man entweder aus unschmelzbarem Thon und Hafenmasse selbst anfertigt oder aus eigenen Fabriken kauft. Die Fugen zwischen den einzelnen Steinen werden mit einem Thonbrei, der möglichst dünn aufgetragen und von dem jeder Ueberschuß durch festes Aneinanderpressen der Steine beseitigt wird, gedichtet. Das Fundament des Ofens besteht fast immer aus großen Sandsteinblöcken.

Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln ist doch die Dauer eines Ofens, die Campagne, eine sehr beschränkte. Oft schon nach 6 Monaten, gewöhnlich aber spätestens nach einem Jahre ist man gezwungen, die Schmelzung einzustellen, weil der Ofen unbrauchbar wird; nur die Flintglasöfen können wohl bis zu 3 Jahre lang benutzt werden, da die in ihnen herrschende Temperatur, der leichteren Schmelzbarkeit des Bleiglases wegen, viel niedriger ist.

*) Nach v. Kirn: Erdmann's Journ. 11, 34.

Bei der Construction des Ofens muß man stets den Zweck desselben berücksichtigen, und dieser ist:

in einem möglichst kleinen Raume in kürzester Zeit eine möglichst große Menge Glas zu schmelzen.

Häufig aber wird hiergegen gefehlt, indem im Ofen ein großer unbenutzter Raum bleibt; dieses ist namentlich der Fall, wenn die Häfen in einem Kreise rings um die Feuerung aufgestellt werden, denn es ist ersichtlich, daß man, wenn man viele Häfen in einem Kreise gruppirt, auch in der Mitte einen großen Kreis bilden wird, in welchem die stärkste Gluth herrscht, aber nicht benutzt wird. Dieser innere Raum wird kleiner, wenn man statt der Kreisform eine ovale Form anwendet und so die Häfen mehr nach dem Mittelpunkt des Ofens zusammendrängt. Der unbenutzte Raum fällt aber ganz weg, wenn man die Häfen längs der Feueröffnung in zwei geraden Linien placirt. Man unterscheidet danach runde, ovale und viereckige Oefen. Die beiden ersten werden auch wohl deutsche oder böhmische, die letzten französische Oefen genannt; es ist damit aber durchaus nicht gesagt, daß man in Deutschland nur runde oder ovale, und in Frankreich nur viereckige Oefen anwende.

Als Brennmaterial verwendet man auf dem Continent meistens Holz, in England Steinkohle; gegen die Einführung der letzteren hat man sich auf dem Continent lange gesträubt, man glaubte mit Steinkohle kein gutes Glas darstellen zu können; seit aber in England damit, selbst in offenen Häfen, das feinste Glas gemacht wird, fängt man auch bei uns mehr und mehr an, sich der Steinkohle zu bedienen, zum großen Nutzen der Forstwirthschaft, da die Glasöfen jährlich ganze Wälder verschlingen. Dieselben Oefen, welche auf Holzfeuerung eingerichtet sind, lassen sich ohne große Mühe für Steinkohlen umändern. Der wichtigste Schritt dazu ist die Einführung des Rostes im Feuerraume, und dieser wird auch schon seiner Nützlichkeit wegen mehr und mehr beim Holzbetrieb angewendet. Bei der großen Verschiedenheit der Steinkohlen wird man sich für den Glasofen stets eine solche auswählen, die möglichst fett ist, mit möglich großer Flamme verbrennt, da nur eine solche im Stande ist, den ganzen Inhalt eines Ofens gleichmäßig zu erhitzen. Das Holz wird, nachdem es lufttrocken geworden ist, fein gespalten und dann entweder auf einem Gerüste über dem Ofen oder in einem eigenen Ofen, dem Darrofen, vollkommen entwässert. An einigen Orten verwendet man auch Braunkohle, an anderen Torf; letzterer möchte sich wohl namentlich als Brennmaterial für Glashütten empfehlen, nachdem er künstlich verdichtet ist.

In neuerer Zeit hat man vielfach die Brennstoffe nicht als solche zum Heizen verwendet, sondern hat sie vorher in eigenen Generatoren vergast und die Gase durch Gebläseluft im Schmelzofen verbrannt. In diesen Generatoren findet die Destillation der Brennstoffe durch die durch unvollständige Verbrennung eines Theiles derselben entwickelte Hitze Statt. Man verliert daher einen Theil der Brennstoffe, um den anderen Theil in Gase, Gemische von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, zu verwandeln. Dabei erreicht man aber den Vortheil, daß durch die vollständige Verbrennung dieser Gase im Ofen eine so hohe Temperatur erzeugt wird, wie sie auf keine andere Weise zu erlangen ist, wodurch also die Schmelzzeit abgekürzt wird; außerdem veranlassen die Gase niemals eine Verunreinigung des Glases, indem sie nicht, wie die Feuerluft, Asche mitreißen und bei genügendem Luftzutritt auch keinen Ruß absetzen. Endlich ist man bei den durch ein Gebläse mit Luft gespeisten Glasöfen völlig unabhängig von Wind und Witterung, welche bei gewöhnlichen Oefen oft sehr hinderlich auf den Zug einwirken.

Beim gewöhnlichen Glasofen ist man stets auf die Benutzung des vorzüglichsten Brennmaterials angewiesen, indem nur durch dasselbe die Erlangung der erforderlichen Temperatur zu erzielen ist; bei den Generatoren lassen sich aber Kohlenklein, Braunkohlen, Torf und jedes geringwerthige Brennmaterial vergasen, so daß man hierdurch wieder bedeutend an Kosten spart.

Die vortheilhafteste Ausnutzung der Wärme scheint durch die von Siemens erfundenen Glasöfen mit Regeneratoren ermöglicht zu sein. Bei diesen Oefen werden die in eigenen Generatoren erzeugten Gase und die durch den Zug eines Schornsteins zugeführte Luft vor ihrem Eintritt in den Ofen so weit erhitzt, daß sie fast die Temperatur des Ofens besitzen und so die Verbrennung bei möglichst hoher Temperatur geschieht. Dieses wird dadurch bewirkt, daß mit jedem Ofen vier Regeneratoren, gemauerte und mit losen Steinen gefüllte Räume, verbunden sind. Die aus dem Ofen entweichenden Gase werden durch zwei dieser Regeneratoren geleitet; sobald dieselben mit ihrem Inhalt zur stärksten Gluth erhitzt sind, läßt man die Verbrennungsgase durch die beiden anderen Regeneratoren gehen und leitet nun durch den einen der erhitzten Regeneratoren die Luft, durch den anderen die vom Generator kommenden Gase, welche nach ihrem Austritt aus dem Regenerator sich mit der heißen Luft mischen und im Ofen verbrannt werden, während dann das zweite Regeneratorenpaar auf die erforderliche Temperatur gebracht wird. Sobald dieses heiß genug geworden ist, läßt man Gas und Luft durch einen der nun erhitzten Regeneratoren gehen und so abwechselnd, so daß stets die abgehende Wärme des Ofens dazu benutzt wird, um Gas und Luft auf die höchste Temperatur zu bringen.

Die Urtheile über diese Oefen lauten sehr verschieden. Während sie von der einen Seite als die höchste Vervollkommnung der Glasindustrie gepriesen werden, werden sie von anderer Seite unbedingt verworfen. Im Princip ist die Benutzung der Regeneratoren jedenfalls vollständig richtig; wenn noch einige mechanische Schwierigkeiten mit ihrer Ausführung verbunden sind, als nicht zu erzielender dichter Verschluß der Ventile u. dergl., wodurch Verluste an Gasen herbeigeführt werden, so werden diese zu überwinden sein, und es scheint unzweifelhaft, daß die Generatorenöfen, wenn sie auch gegenwärtig noch nicht allen Anforderungen entsprechen, doch sicher eine große Zukunft haben*).

*) Beschreibung der Siemens'schen Regeneratorenöfen s. Siemens, On a regenerative furnace, Birmingham 1862; Heeren, Mittheilungen des Hannoverschen Gewerbevereins

Die Glasöfen sind *Flammöfen*, die Häfen werden nur durch die Flamme erhitzt und kommen nie mit den Brennstoffen direct in Berührung; um die Hitze aber gleichmäßig vertheilen zu können, wendet man *stehende Flammöfen* an, d. h. solche, bei denen der Feuerraum *unterhalb* der Schmelzgefäße befindlich ist. Von Zeit zu Zeit hat man zwar vorgeschlagen, *liegende Flammöfen* anzuwenden, d. h. solche, bei denen der Feuerraum *neben* den Schmelzgefäßen liegt und wo diese durch die darüber hinwegstreichende Hitze erwärmt werden. *Donzel**), ein Glasfabrikant in Lyon, ließ sich sogar einen liegenden Flammofen patentiren, in welchem das Bett desselben statt der Häfen benutzt wird; doch diese Construction ist sicherlich nicht vortheilhaft und wird sich in der Praxis nicht bewähren. Eine ähnliche Construction wurde *Chance* für England patentirt**).

Die Größe der Oefen, sowie die Anzahl der in sie zu bringenden Häfen muß sich nach dem Umfange des Geschäfts richten; im Allgemeinen kann man aber sagen, daß Oefen mit wenigen, aber großen Häfen sich mit der geringsten Menge Brennmaterial betreiben lassen. Die Anzahl der Häfen ist sehr verschieden; man hat Oefen mit 4, 6, 8 und 10 Häfen.

In beistehenden Figuren 733 und 734 ist ein runder englischer Ofen zu 10 Häfen dargestellt, dessen Zeichnung allerdings vollständig verfehlt ist, insofern die Häfen viel zu klein erscheinen, sie sollten so groß sein als die Weite der Ofenthore F nur irgend wie zuläßt, so daß sie sich mit ihren Rändern fast berühren. Fig. 733 ist eine innere Ansicht dieses Ofens, der bis zu der Linie xx in die Erde versenkt ist. Das Feuer brennt auf dem Roste B, die Luft tritt durch einen Canal a in das große Aschengewölbe A, wird dort schon erwärmt und passirt dann durch das Brennmaterial. Die Flamme schlägt in den Ofen, bricht sich an dem Gewölbe, prallt an den Seiten desselben nieder und entweicht endlich durch die Füchse H in die Schornsteine D. Zwischen jedem Schornstein steht ein Hafen E auf der Sohle des Ofens, die man die Bank nennt. Die Oeffnungen F dienen zum Einbringen der Häfen; sie sind während des Betriebes bis auf eine kleine Oeffnung, das *Arbeitsloch* C, vermauert. Das öftere Aufreißen dieser großen Oeffnungen ist der Dauer des Ofens sehr nachtheilig, es findet daher bei deutschen und französischen Oefen nie Statt; bei diesen bringt man die Häfen entweder durch das Schürloch oder man hat eine einzige Oeffnung zu diesem Zwecke im Ofen. Oben in der Kuppe des Gewölbes ist das Zugloch G angebracht; gewöhnlich ist es aber durch einen Deckel verschlossen und nur ausnahmsweise beim ersten Anheizen geöffnet.

Fig. 733.

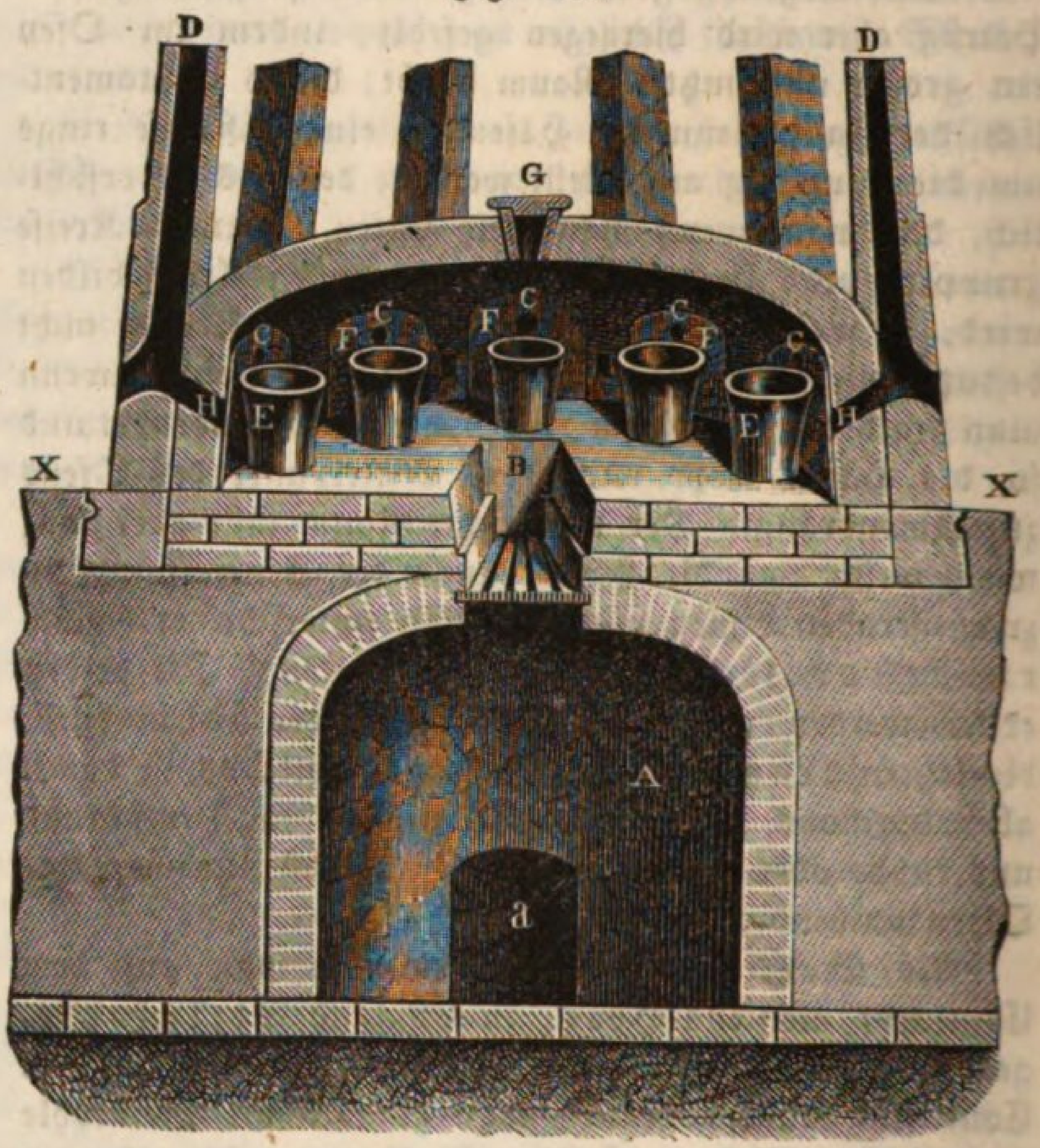
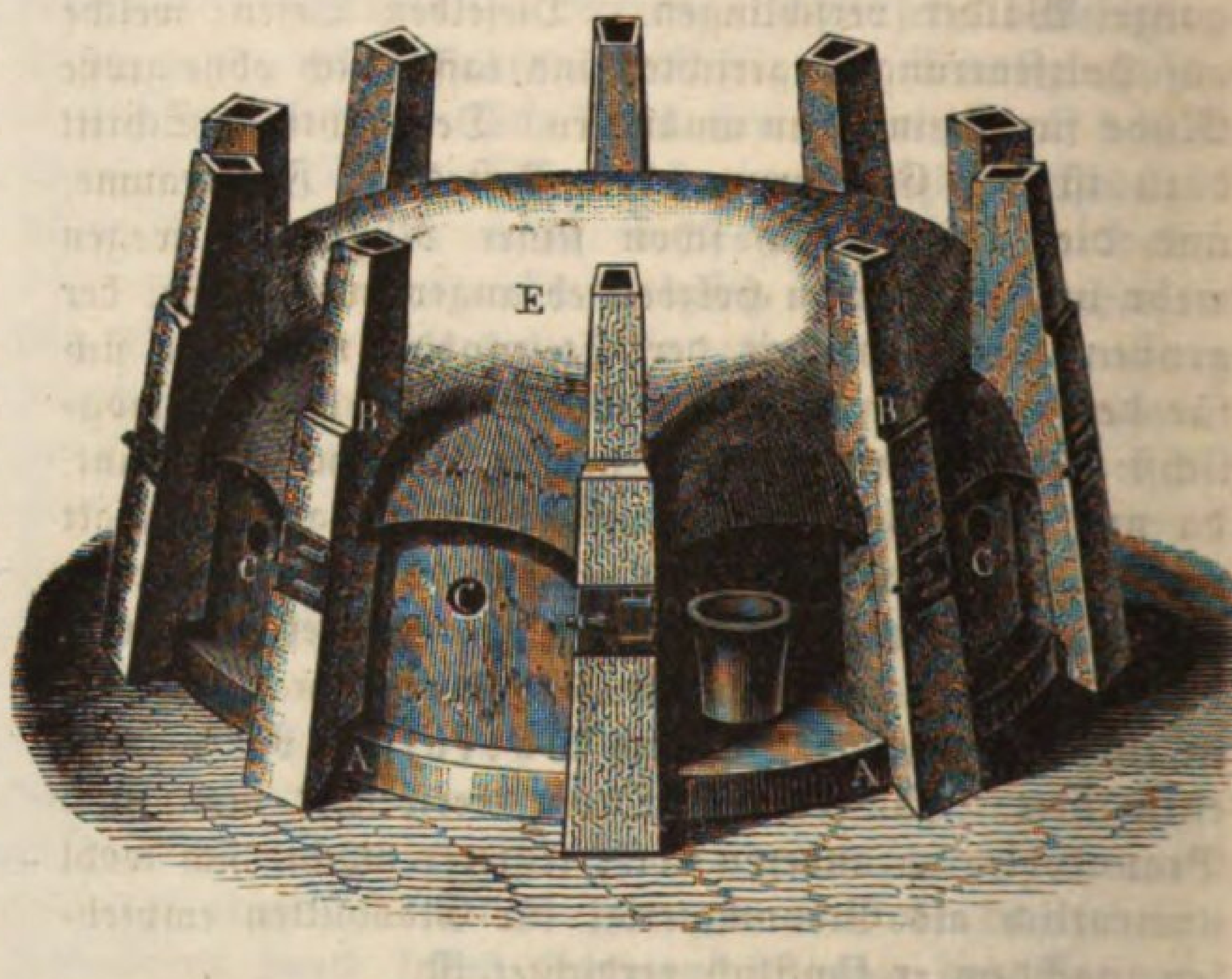


Fig. 734 ist eine äußere Ansicht des über der Erde befindlichen Theils des Ofens. A die Bank, B die Schornsteine, C die Häfen- und Arbeitslöcher, E die oben abgeflachte Kuppe. Die vorspringenden Schornsteine beschützen den Arbeiter vor der Hitze der übrigen Arbeitsöffnungen.

Fig. 734.



Die Kohlen werden von beiden Seiten des Ofens auf den Rost geworfen. Zu dem Zwecke geht unterhalb der Bänke ein gemauerter Canal bis zur Ofenthür, der Arbeiter kann daher mit Leichtigkeit zum Feuer gelangen, theils um nachzuschüren, theils um neuen Brennstoff aufzulegen. Die Einrichtung des Rosts der Feuerung erfuhr eine wesentliche Verbesserung durch eine

---

1863, Heft 1; *Wagner's* Jahresbericht 1863, 402; *Schinz*, Polytechn. Journ. 166, 270; Controverse über Regeneratorenöfen: Polytechn. Journ. 167, 283. 439; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1863, Septemberheft; 1864 Novemberheft; Bulletin de la Société de l'Industrie minérale de St. Etienne; Revue universelle des mines; Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1865, Nr. 8; Polytechn. Journ. 176, 17.

*) Descript. des brev. d'inv. 53, 93.

**) London Journ. of Arts 1848, S. 178 und *Dingler's* polytechn. Journ. 110, 336.

Abänderung, die darin besteht, daß man die Rosten nicht horizontal legt, sondern ihnen nach dem Mittelpunkt der Feuerung zu eine Neigung von 10 : 1 giebt. Die am heftigsten glühenden Kohlen schieben sich allmälig in dieser Richtung vorwärts, die weniger glühenden fallen nach, kommen dadurch mit dem in stärkster Gluth befindlichen Theil zusammen und werden dadurch ebenfalls rasch glühend. Die von unten aufsteigende Luft facht die Verbrennung an, die Hitze vertheilt sich vom Mittelpunkt ausgehend durch das ganze Ofengewölbe und wirkt so auf die Masse in den Häfen. Man erhält dadurch eine viel lebhaftere Gluth als bei den gerade liegenden Rosten; zweckmäßig kann man auch von außen, oberhalb der Roste noch frische Luft zuleiten, um den Rauch zu verbrennen und auch dadurch noch die Hitze zu steigern. Diese Veränderung des Rostes wurde im Jahre 1853 Reuben Plant zu Brierly Hill patentirt*).

Die englischen Glasöfen werden sämmtlich mit einem großen, zuckerhutförmigen Mantel umgeben; dieser dient in seinem unteren Theile als Arbeitsraum, in seinem oberen Theile vertritt er die Stelle eines Hauptschornsteins, da die sämmtlichen kleinen Schornsteine völlig freistehend sind und der Rauch nur durch eine große Oeffnung oben im Mantel abziehen kann.

Diese kleinen Schornsteine charakterisiren die englischen Oefen; bei den meisten deutschen und französischen Oefen sind sie nicht vorhanden, die Hitze und die Verbrennungsproducte entweichen hier durch die Arbeitslöcher.

Ein anderer Ofen ist in folgenden Figuren, 735 bis 740, gezeichnet. Er ist für den Tafelglasbetrieb bestimmt, faßt acht Häfen, man kann darin in 24 Stunden mit einem Brennmaterialaufwand von 30 Ctnr. Steinkohle 30 bis 35 Ctnr. Glasmasse schmelzen. Er unterscheidet sich von dem vorhergehenden wesentlich dadurch, daß die Hitze nicht aus dem Schmelzraume direct entweicht, sondern in vier Nebenöfen geleitet wird, die wie Flügel um den Hauptofen gruppirt sind. Sie dienen theils dazu, um Rohmaterialien, wie Sand u. s. w. vor der Anwendung durchzuglühen, um organische Substanzen u. dergl. zu zerstören — Calciniröfen; theils verwendet man sie, um die fertigen Häfen vorzuwärmen — Anwärmöfen, Temperöfen; theils werden sie zum Ausglühen des Quarzes, der nachher geschreckt werden soll, gebraucht; theils dienen sie endlich zum Abkühlen der fertigen Gegenstände — Kühlöfen. Zu allen diesen Zwecken müssen besondere Einrichtungen vorhanden sein, wenn man mit dem vorigen Ofen arbeitet, sie erfordern dann viel Brennmaterial, während bei deutschen und französischen Oefen die sonst verloren gehende Wärme sie hinreichend heizt.

Fig. 735 ist eine äußere Ansicht des Ofens. *CC* der eigentliche Schmelzofen mit den Arbeitslöchern *B* und Pfeilern *A*, die theils dazu dienen, dem ganzen Ofen Stabilität zu geben, theils aber auch um die Arbeitsräume zu trennen und die Arbeiter vor der strahlenden Wärme zu schützen. *D* Thüren zu den Nebenöfen, *E* Gewölbe unter denselben, zum Vorofen und zur Feuerung führend. Der Ofen ist so gebaut, daß

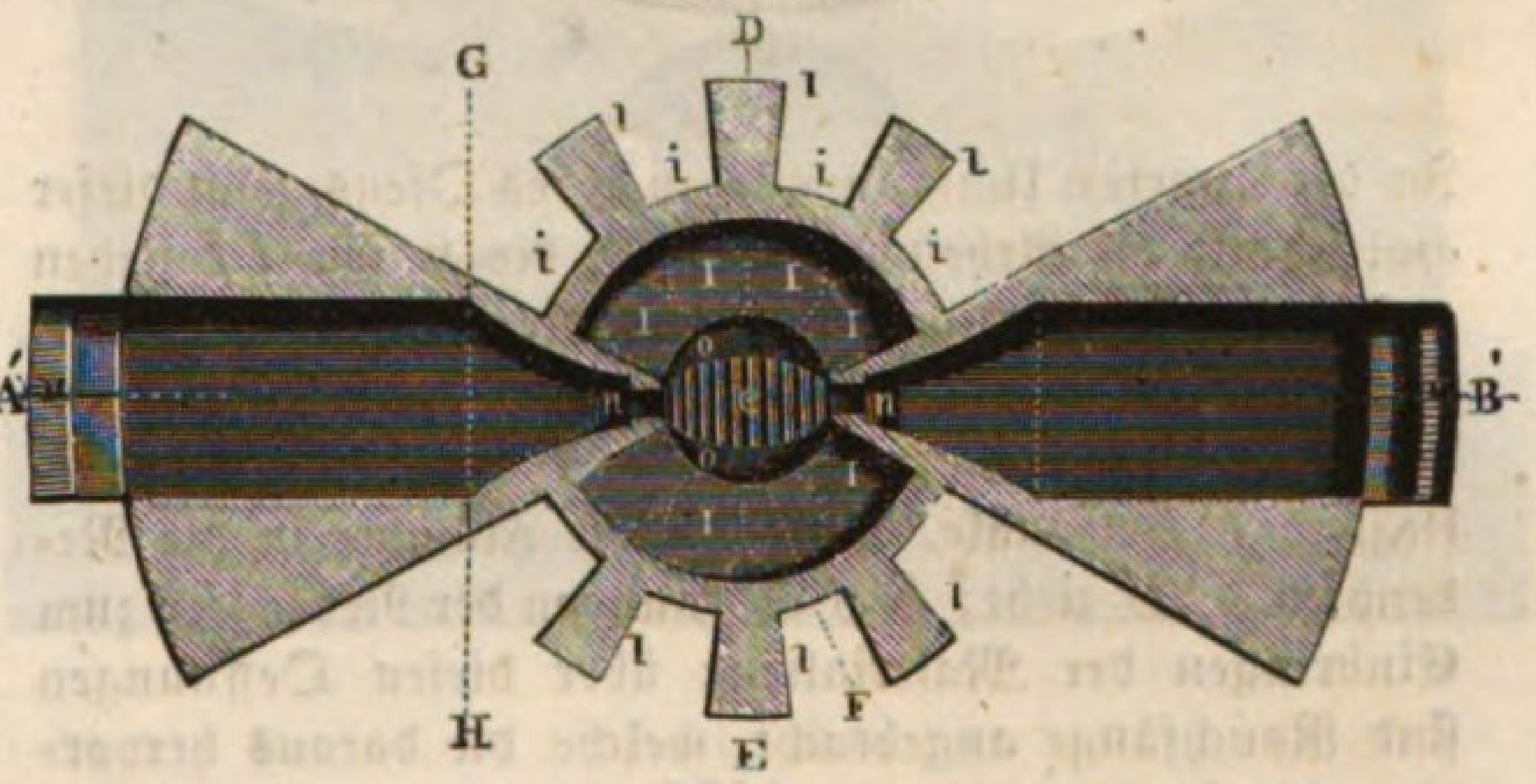
Fig. 735.



eine Schwenkgrube rings um den ganzen Ofen herumläuft; diese Einrichtung ist zu dem Zwecke, damit der Glasbläser, welcher auf einem über die Grube laufenden Steg steht, voluminöse Gegenstände blasen und seine Pfeife in jeder Richtung schwenken kann.

Fig. 736 Horizontaldurchschnitt des Ofens in der Höhe der Roste. *u* Treppe, die in das Gewölbe des

Fig. 736.



Vorofens führt, *n* Schürraum, *C* Rost, *O* der Feuerraum, der sich nach oben zu rasch erweitert und in diesem Theil, wo die Flamme in den eigentlichen Schmelzraum tritt, die Pipe genannt wird, *III* die Stelle der Thonplatten, auf denen die Häfen stehen, *iii* die Umfassungswand des Ofens, *lll* die Pfeiler.

Fig. 737 Verticaldurchschnitt nach der Linie *A' B'* in Fig. 736. *G* die zum Vorofen führende Treppe,

Fig. 737.



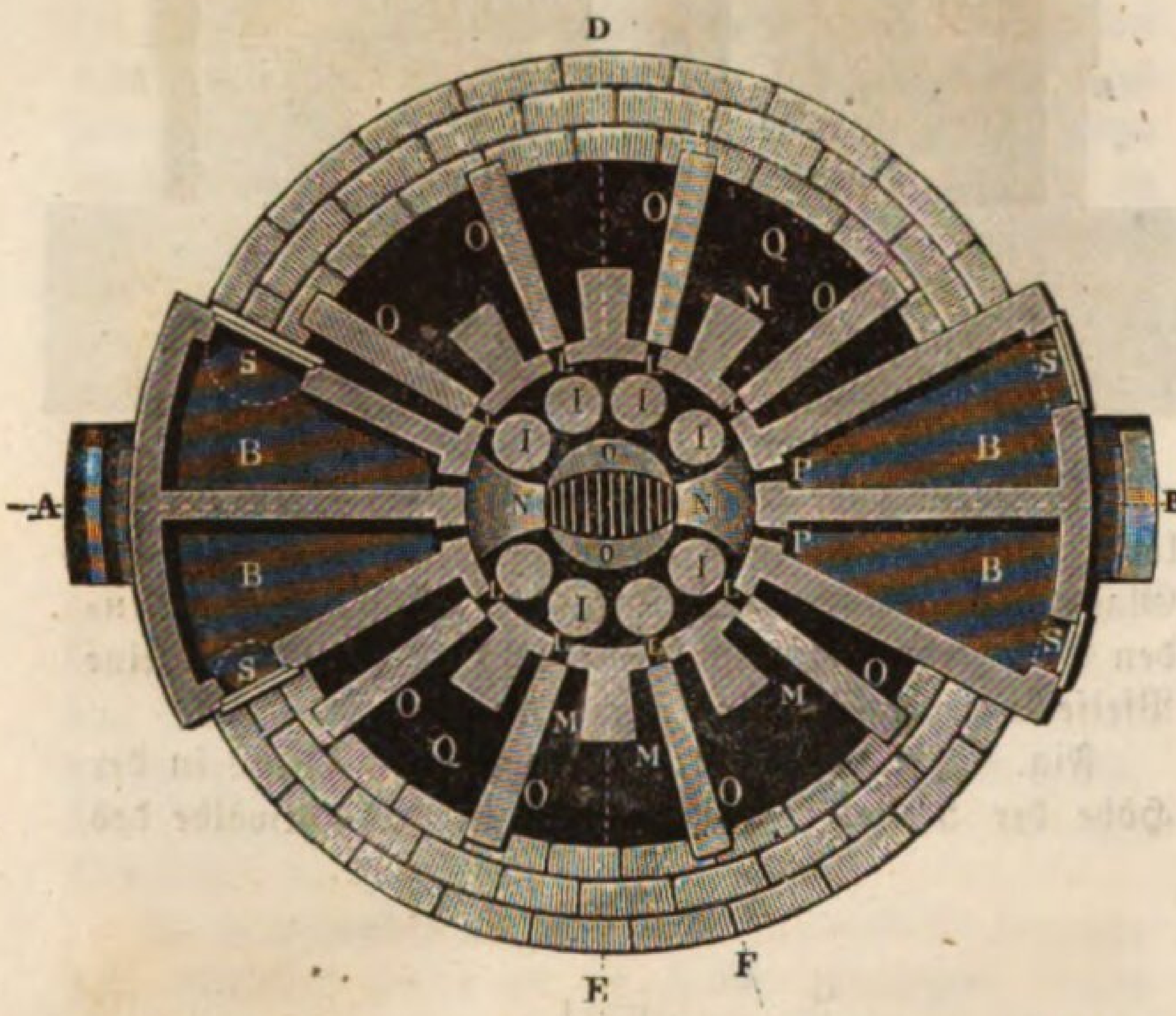
F Vorofengewölbe, *E* Schürlöcher, die durch einen Steinvorsatz geschlossen werden können, *C* Rost, *D* Aschenfall und Zugloch. Die Häfen *II* stehen auf der durch die punktirte Linie angedeuteten Bank, *H* die

*) Repert. patent. invent., 1853, 341.

Kuppe des Gewölbes, LL Canäle, welche die Flamme in die Calcinir- und Temperöfen NN führen, M Bedeckung des Ofens zur Verstärkung der Gewölbe.

Fig. 738 Horizontaldurchschnitt nach der Linie AB Fig. 737, also in der Höhe der Sohle der Nebenöfen.

Fig. 738.



In der äußeren Umfassungsmauer des Ofens zeigt dieser Holzschnitt die Arbeitslöcher LL, die Häfen II stehen auf ihren Bänken im Kreise um die Pipe O geordnet, NN sind die gewölbten Decken über den Schürlöchern, der Theil also, welcher in Fig. 737 zwischen E und L liegt. PP Canäle, durch die die Flamme in die Nebenöfen BB zieht; SS Oeffnungen der Nebenöfen zum Einbringen der Materialien; über diesen Oeffnungen sind Rauchfänge angebracht, welche die daraus hervortretende Hitze ableiten. MM sind die Pfeiler, welche in Fig. 735 mit A und in Fig. 736 mit l bezeichnet sind. OO die Stege, auf denen die Arbeiter über der Schwenkgrube Q stehen.

Fig. 739 Verticaldurchschnitt nach der Linie DE in Fig. 736 und 738. A Schürloch, B Aufbrechloch

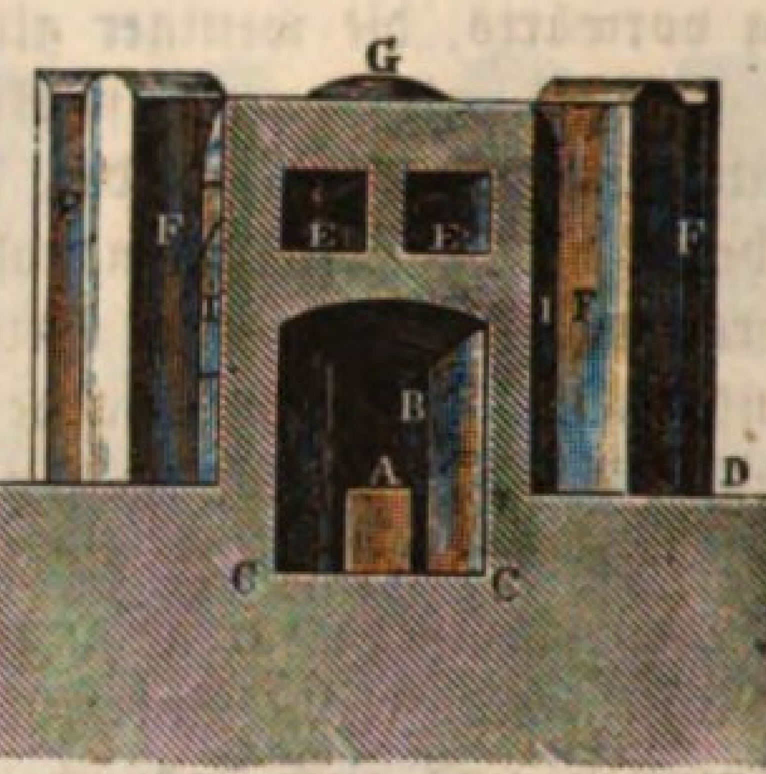
Fig. 739.



zum Einbringen der Häfen, C Rost, D Aschen- und Zugloch, EE Bänke, auf denen die Häfen II stehen, F Abzugscanäle nach den Nebenöfen, L Arbeitslöcher.

Fig. 740 Verticaldurchschnitt nach der Linie GH Fig. 736. A ist ein gemauerter Vorsprung, dessen obere Kante mit dem Rost in eine Linie fällt; er dient dazu, um die glühenden Häfen darauf zu stellen, wenn man sie von dieser Seite in den Ofen bringen will.

Fig. 740.



Das ganze Mauerwerk von B Fig. 739 bis auf den Rost wird dann losgebrochen, um Raum für den einzubringenden Tiegel zu gewinnen. Diese Operation ist aber wegen des in den Ofen einspringenden Theils des Vorofengewölbes sehr schwierig; man zieht es daher bei dieser Construction gewöhnlich vor, ein Arbeitsloch so weit zu öffnen, um den Tiegel von dort einbringen zu können; B Schürloch; CC Sohle des Vorofens; DD Fundament des Ofens; EE Durchschnitt der Füchse zu den Nebenöfen; FF Pfeiler; G Kuppe des Schmelzofens.

Dieser Ofen weicht von anderen Oefen darin ab, daß man nicht den ganzen Raum um die Pipe mit Tiegeln besetzt, sondern an zwei Seiten einen Raum für die Decke des Schürgewölbes freiläßt, über welches die Flammen dann ihren Weg in die Nebenöfen finden. Häufig bringt man aber, wie im vorigen Ofen, die Tiegel ringsum die Pipe; soll dann ein abgängig gewordener Hafen durch einen neuen ersetzt werden, so zerschlägt man den alten im Ofen in Stücke, stürzt diese in die Pipe hinab und zieht die Trümmer durch das Schürloch heraus. Dieses läuft unterhalb der Bank durch und mündet in die Pipe. Denselben Weg, den der zerschlagene Hafen gemacht hat, muß der neue, angewärmte und ausgesäumte Tiegel nehmen; man bringt ihn durch das Schürloch, welches also hinreichend weit sein muß, in die Pipe und aus dieser auf die Bank.

In der Pipe bringt man häufig, wenn man mit Holz feuert und dieses in eigenen Schürräumen verbrennt, unten einen Behälter — die Tonne — an, indem man den Boden der Pipe aushöhlt; in diesem sammelt sich das beim Zerbrechen der Tiegel ausfließende Glas — das Heerdglas — und kann dann zu beliebigen Zeiten wieder zu gute gemacht werden.

Zur Zubereitung der Masse der gegossenen Spiegelplatten ist eine andere Einrichtung des Ofens erforderlich. Der Satz wird in großen Häfen geschmolzen und dann das flüssige Glas in kleinere Häfen — Wannen —, von gewöhnlich viereckiger Form, umgefüllt und in diesen zum Gußtisch gefahren. Es ist daher nöthig, daß man die Häfen verhältnißmäßig leicht in den Ofen bringen und sie im gefüllten Zustande, ohne etwas von ihrem Inhalte zu verschütten, wieder herausziehen kann. Die Hauptverschiedenheit beruht daher in der Construction der Aufbrechlöcher oder Hafenthore. Ein solcher Ofen zu gegossenem Spie-

gelglas mit Holzfeuerung, ohne Rost, ist in Fig. 741 bis 746 gezeichnet; die Skizzen zu diesem wie dem vorigen Ofen sind aus Dumas' Technologie entnommen.

Fig. 741 äußere Ansicht des Ofens von der Seite der Arbeitslöcher. *A* Schmelzofen; *BB* Arbeitslöcher, die während der Schmelzung durch Thonstücke verschlossen werden; *G* Wasserfässer zum Abkühlen der Schöpfgeräthe und zum Abschrecken des in den Gußwannen gebliebenen Glases; *H* Nebenöfen; *I* Strebepfeiler, die in einem Fries *L* endigen; *K* Verankerung der Nebenöfen; *F* Oeffnungen, durch welche kleine Gußwannen unmittelbar in den Ofen geschoben werden können, sie befinden sich in gleichem Niveau mit den Bänken und können durch Thüren *J* leicht verschlossen werden; *u* Niveau des Fußbodens der Hütte.

Fig. 742 äußere Ansicht von der Seite des Hafenthors. *A* Hafenthor, welches zugleich als Schürloch dient; *B* das Gewölbe des Vorofens; *C* äußeres Gewölbe; *DE* Oeffnungen der Nebenöfen; *F* Wasserfässer; *uu* Hüttenniveau, welches an dieser Seite nach dem Aufbrechloch zu abschüssig ist, um die vollen Häfen auf der schiefen Ebene herauffahren zu können.

Fig. 743 verticaler Durchschnitt durch den Schmelzofen in der Richtung der Hafenthore. *A* Feuerraum; *B* Pipe; *C* Schürloch und Hafenthor; *D* Häfen; *E* Bank; *F* Arbeitslöcher; *G* Aschenloch; *H* Luftloch, durch welches der Zug durch das Aschenloch und den Canal *I* seinen Weg in den Ofen findet; die Asche des Ofens wird durch denselben Canal in den Aschenbehälter gezogen; *M* äußere Wände des Nebenofens.

Fig. 744 horizontaler Durchschnitt in der Höhe der Bänke. *A* Feuerraum; *B* schiefe Ebene der Pipe; *C* und *D* Bänke; *E* Oeffnungen unterhalb der Arbeitsöffnungen, durch welche kleine Wannen eingeführt werden; *F* Thür, die *E* verschließt; *GG* Brücken, auf denen die Arbeiter über der Grube stehen, um Cylinder blasen zu können, wenn man diesen Ofen zur Tafelglasfabrikation verwenden will; *H* äußere Wand des Ofens; *I* Feuerraum und Hafenthor; *K* Aschenbehälter; *L* eiserner Rost, der das Luftloch verschließt.

Fig. 745 Horizontaldurchschnitt nach derselben Richtung wie in voriger Figur, in der Höhe der Nebenöfen. Der Feuerraum, Pipe, Bänke und Schmelzhäfen sind hier mit denselben Buchstaben bezeichnet wie in voriger Figur. *EE* sind die zur Seite des Schmelzhafens stehenden Gußwannen von verschiedener Größe; *F* die Arbeitslöcher; *G* der Rost über dem Aschenloch. Die Flamme gelangt durch die Canäle *H* in die Nebenöfen *L*; um aber allen Rauch möglichst zu verbrennen, leitet man in diesen Canal durch ein enges Rohr *I* von außen frische Luft zu, die, durch das Mauerwerk stark erwärmt, die vollständige Verbrennung vermittelt. Aus den Nebenöfen geht der Zug durch den Canal *K* in einen gemeinsamen Schornstein. Der Theil *M* des Nebenofens wird dadurch bei Weitem am heißesten sein, man schiebt daher anfangs die anzuwärmenden Häfen nur durch die Thüren *T* in den vorderen Theil des Ofens und bringt sie allmälig, in dem Maße wie ihre

Fig. 741.

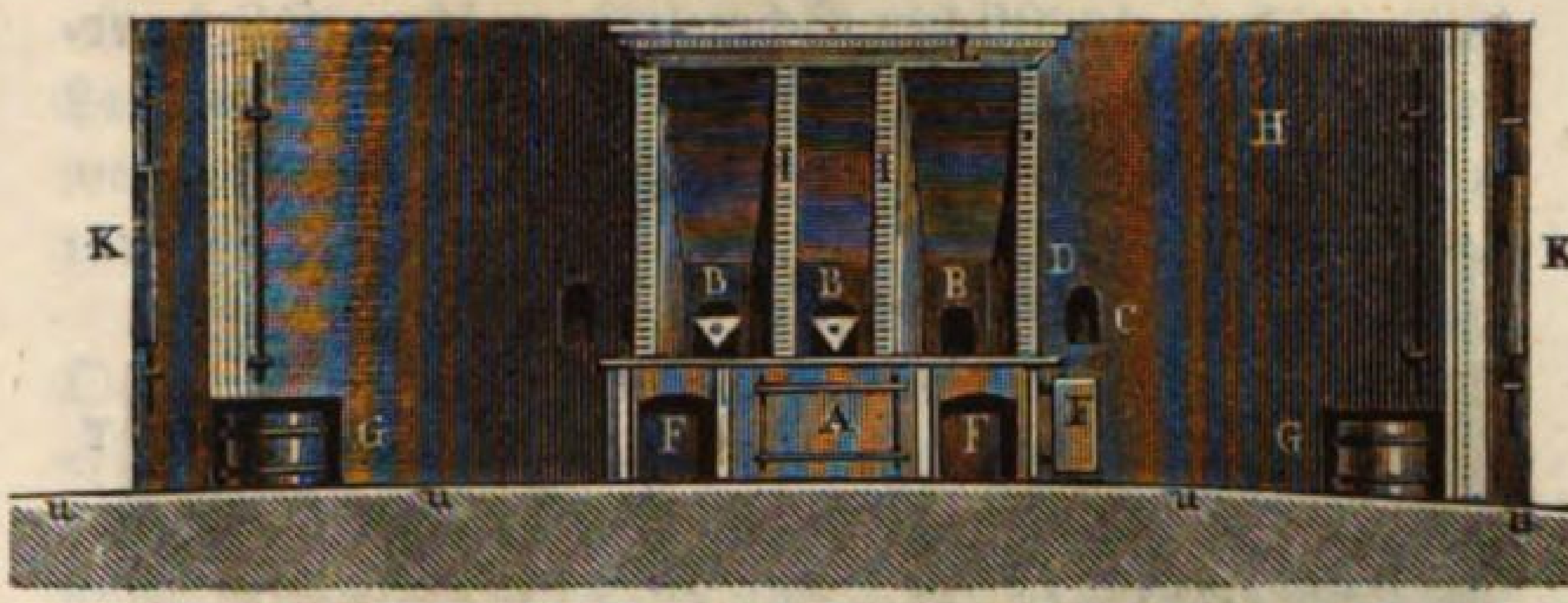


Fig. 742.

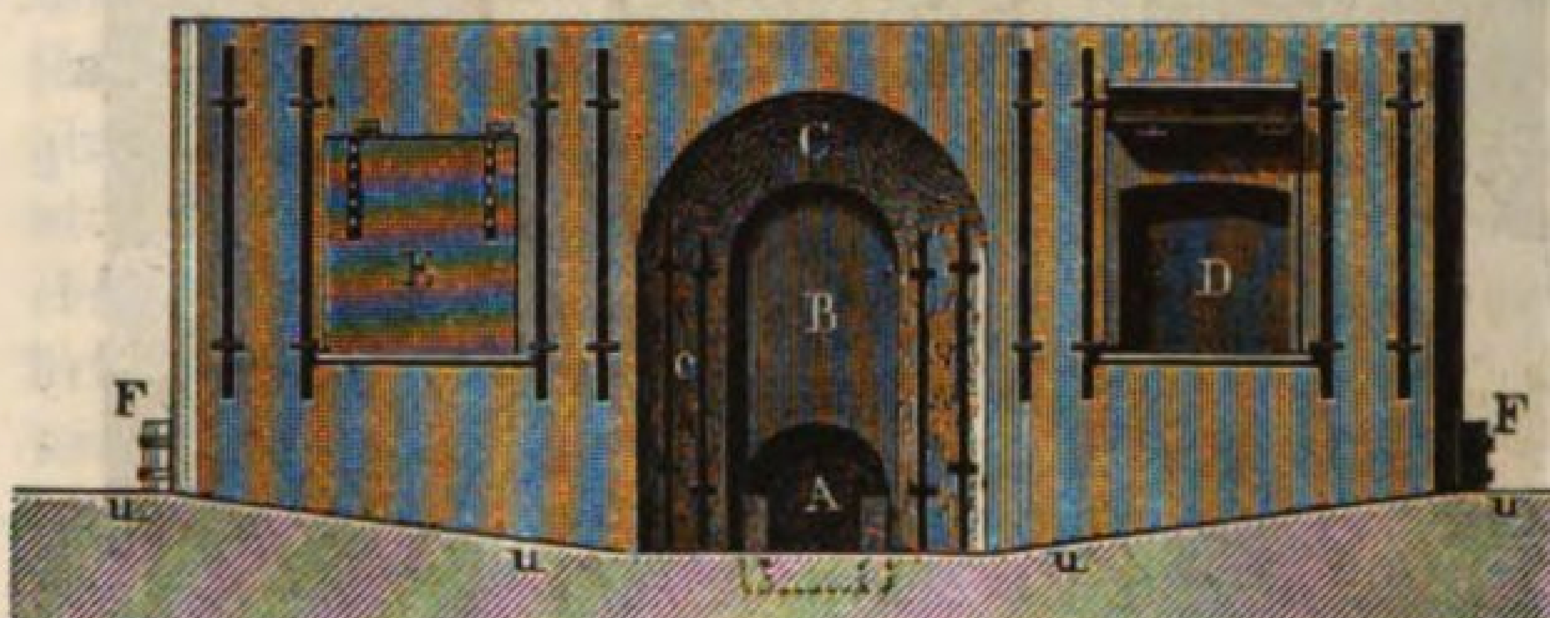


Fig. 743.

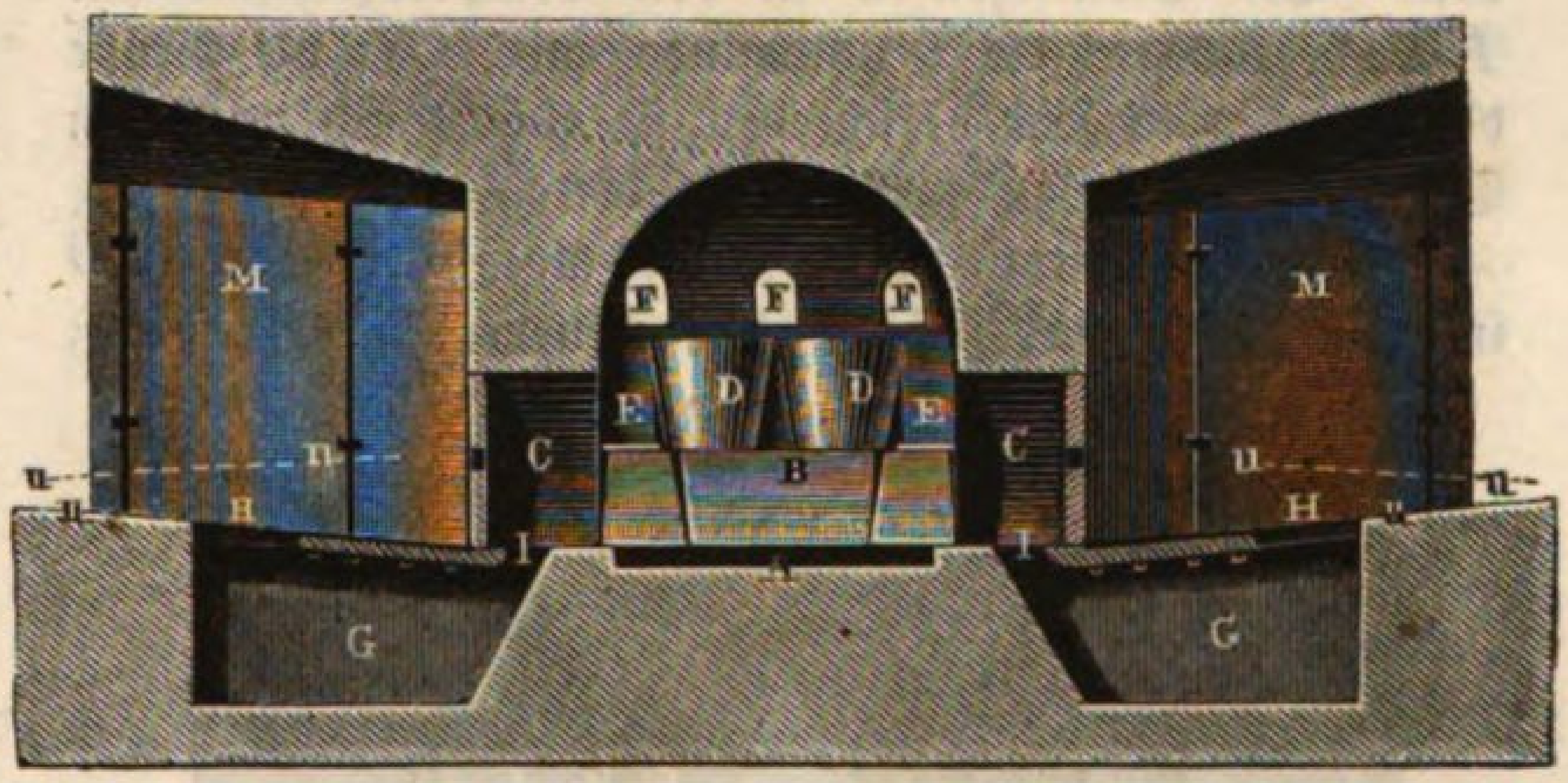
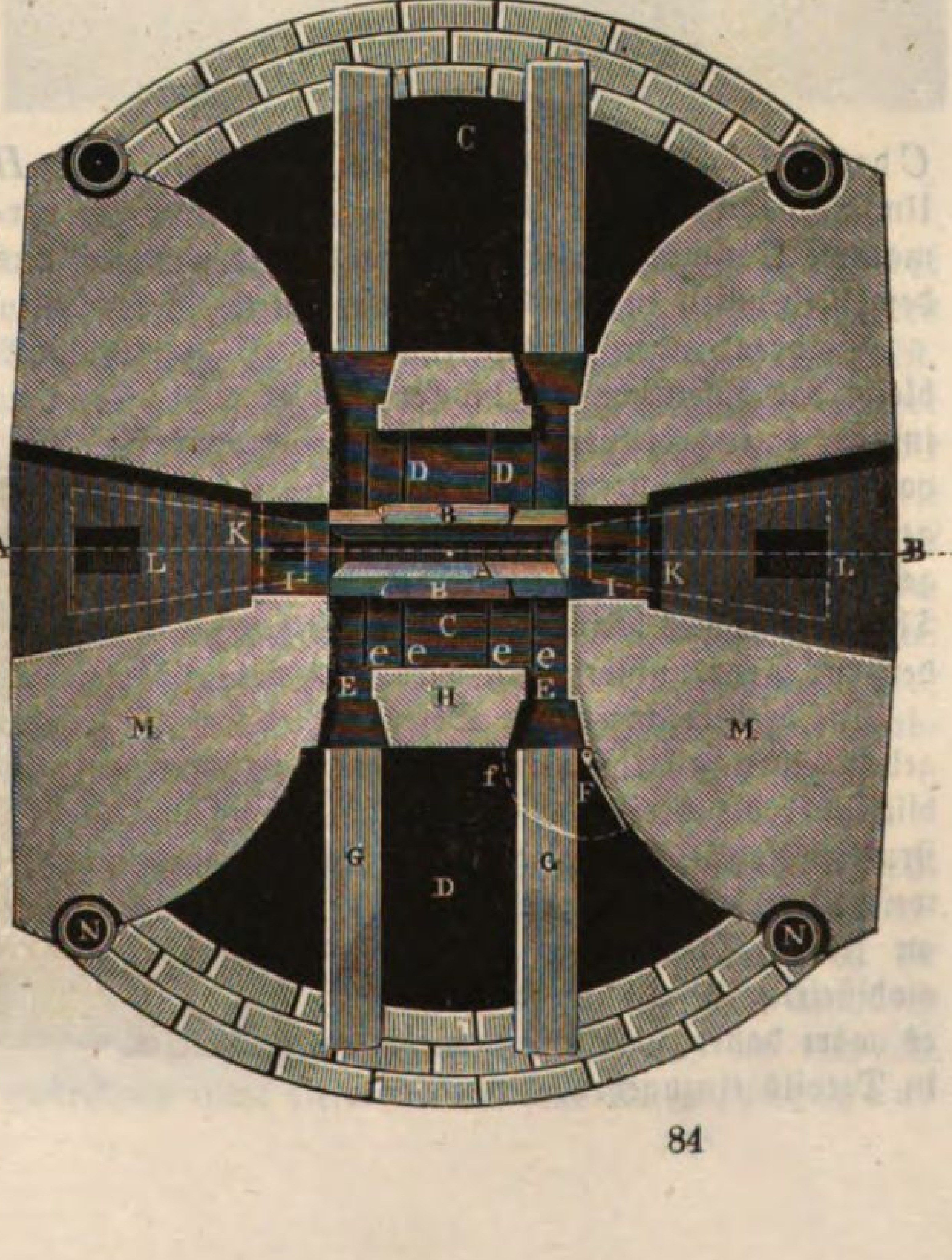
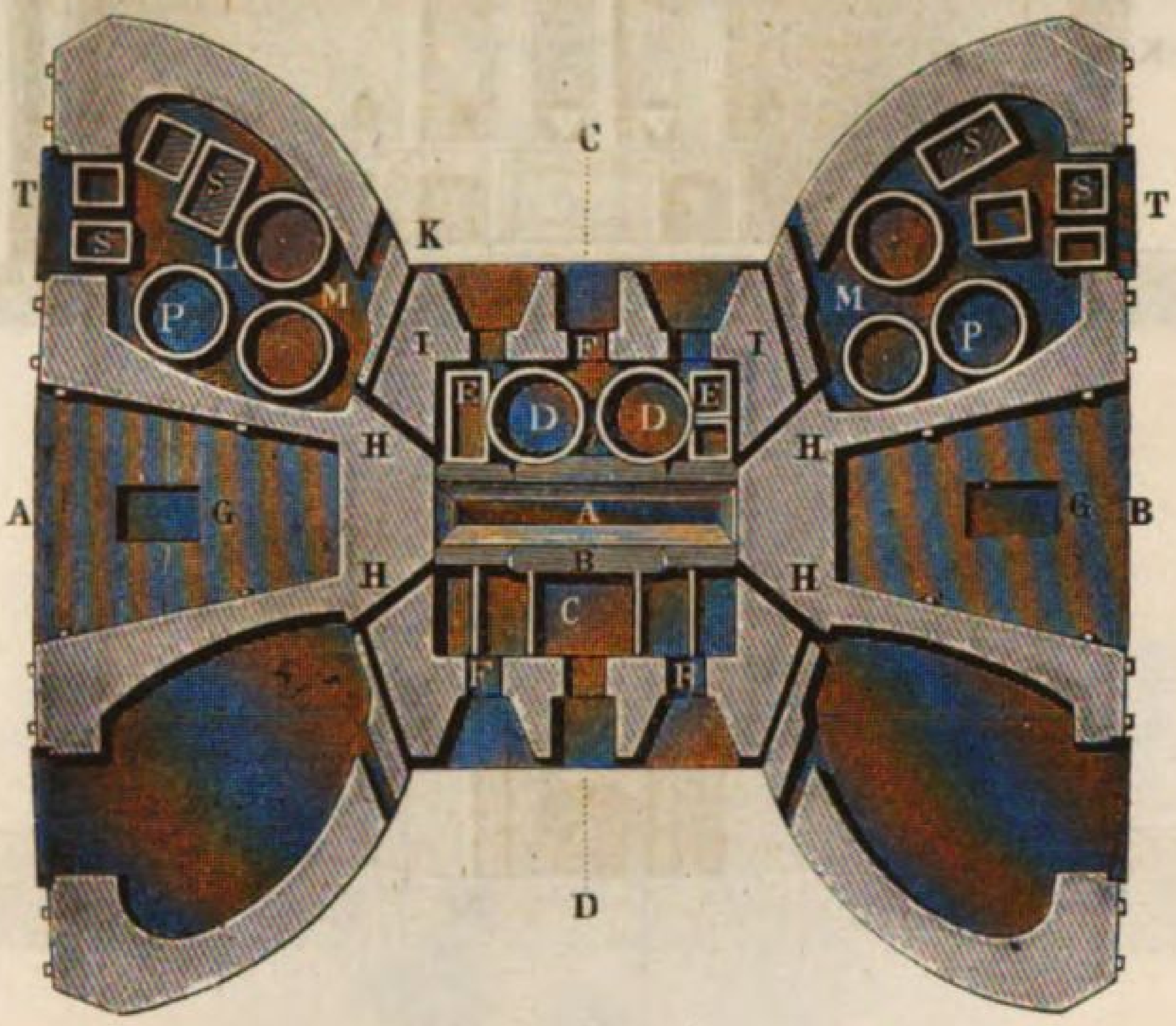


Fig. 744.



Temperatur zunimmt, in den heißen Theil, von wo sie dann in den eigentlichen Schmelzraum übergeführt wer-

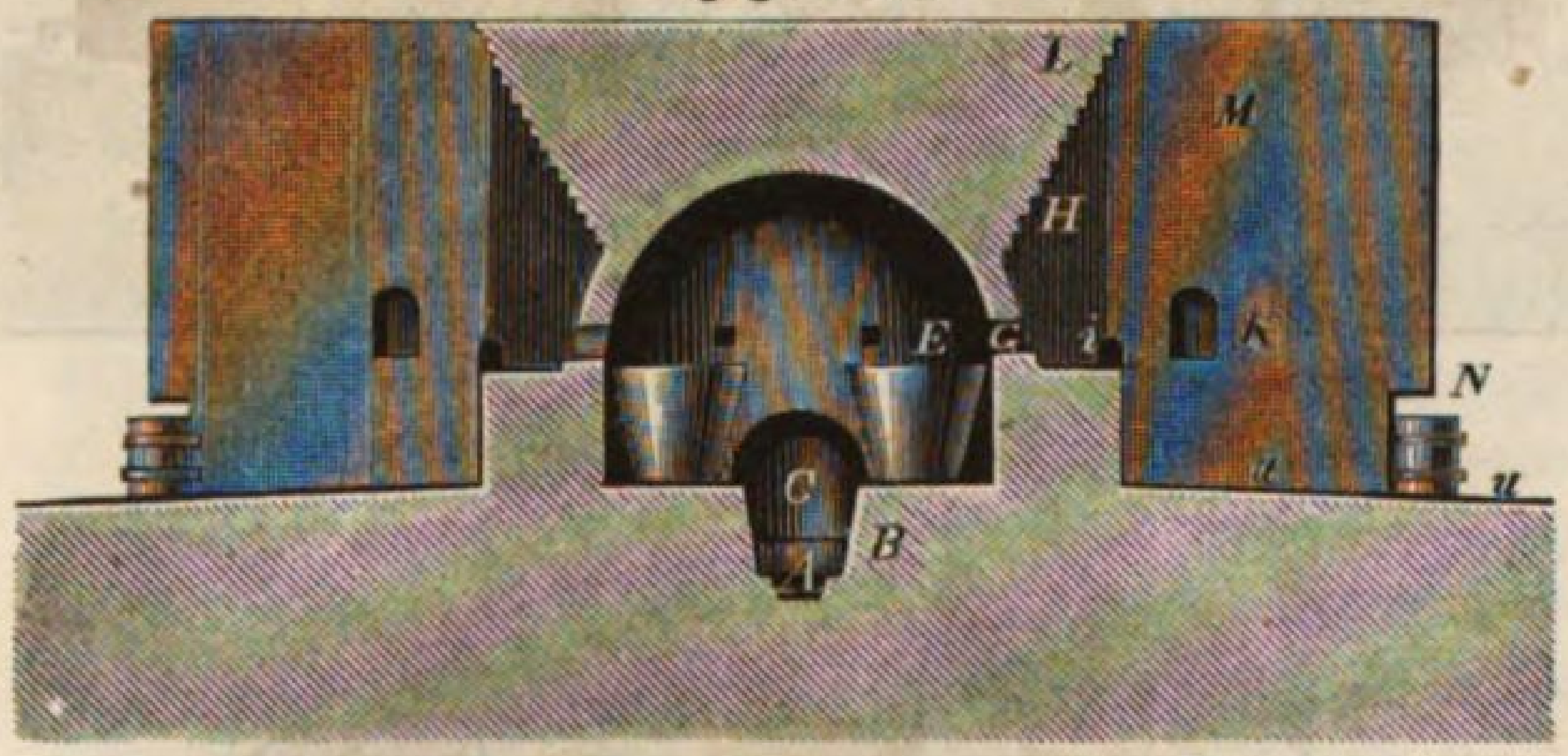
Fig. 745.



den. Die Schmelzhäfen in den Temperöfen sind mit *PP* bezeichnet, die Gußwannen mit *SS*; die Größe der letzteren ist sehr verschieden, sie richtet sich nach den Dimensionen der zu gießenden Platte.

Fig. 746 Verticaldurchschnitt nach der Linie *CD* in Fig. 744 und 745. *A* Feuerraum, *B* Pipe;

Fig. 746.



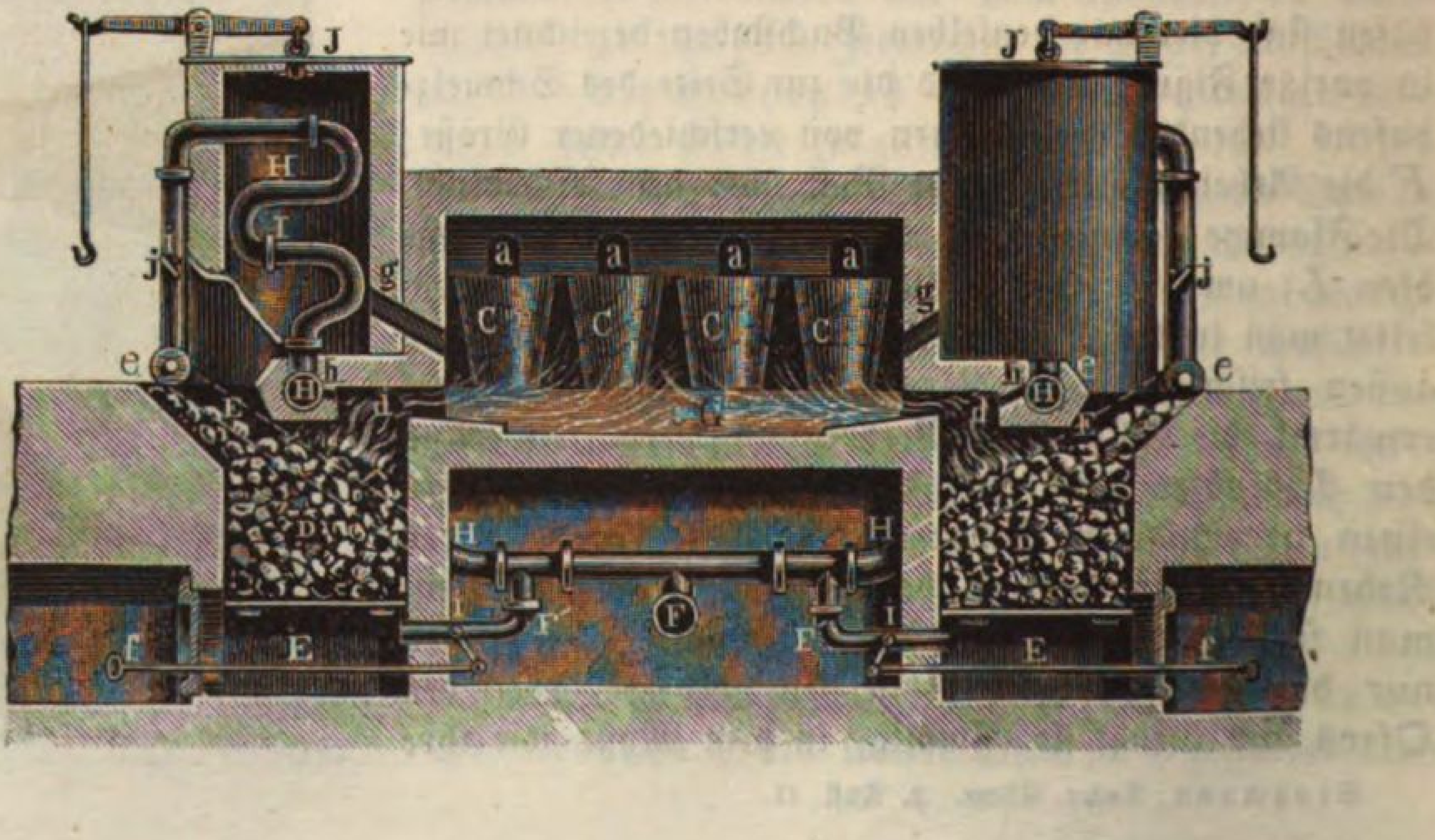
C das Hafenthor; *E* Schmelzhäfen; *G* Arbeitslöcher; *H* Umfassungswände des Nebenofens; *I* Zugloch; *K* vermauerte Oeffnung des Fuchses, welcher den Rauch aus dem Nebenofen in den Schornstein leitet.

Während der Schmelzung bleibt das Hafenthor verschlossen, indem eigens geformte Steine vor dasselbe gestellt und die Fugen durch einen Bestrich mit Thon gedichtet werden. Nur ein kleiner Theil des Thores bleibt frei, durch den das Feuer unterhalten wird.

Die drei beschriebenen Oefen geben einen allgemeinen Ueberblick über die verschiedenen Constructionsformen. Sie zeigen die wesentlichen Theile, welche sich an jedem Ofen, wenn auch in modificirter Gestalt wiederfinden; es wäre daher überflüssig, mehr in Details einzugehen, deren Befolgung ganz von den Ansichten und der Willkür jedes einzelnen Individuums abhängig ist. Nur eines Ofens wollen wir noch erwähnen, der darin von den vorigen abweicht, daß man das Brennmaterial vor seiner Verwendung in Gas verwandelt und dieses, nachdem es mit einer hinreichenden Menge Luft gemengt ist, in dem Ofen verbrennen läßt. Der im Jahre 1854 **Bellford** patentirte Ofen ist in Fig. 747 im Verticaldurchschnitt gezeichnet.

Der Schmelzraum weicht in seiner Construction nicht von den bekannten Formen ab: *G* ist die Bank, worauf die Tiegel *C* stehen, zu denen man durch die Arbeitslöcher *a* gelangt. Die Generatoren, in denen das Gas erzeugt wird, liegen zu beiden Seiten des Ofens; sie sind mit *D* bezeichnet. Sie bestehen aus 5 Fuß tiefen Gruben, in welchen die Steinkohlen auf den Rosten *E* ruhen, sie werden durch die Oeffnungen *ee* mit Brennmaterial beschickt. Beim Anfeuern wirft man glühende Kohlen auf den Rost, schüttet darauf Brennmaterial und läßt es in Gluth kommen. Dann verschließt man die Oeffnung *f* unter dem Rost luftdicht, füllt die ganzen Heizkammern mit Kohlen an und setzt ein mit der Röhre *F* in Verbindung stehendes Gebläse in Gang. Die Luft gelangt durch das Rohr *F'* unter den Rost, flammt die unmittelbar darüber liegenden Kohlen zur Verbrennung an, deren heiße Producte, durch den Luftstrom aufwärts getrieben, die Zersetzung und Destillation der darüber liegenden Kohlenschichten veranlassen. Die Gase und der Theer gelangen durch den Canal *d* in die Pipe; ehe sie aber so weit kommen, treffen sie mit erhitzter Luft, die aus der Oeffnung *h* ausströmt, zusammen und werden vollständig verbrannt. Diese Luft kommt ebenfalls aus dem Rohr *F*, von dem einerseits das Rohr *F'*, andererseits das Rohr *H* abzweigt; letzteres verlängert sich in das Rohr *I* und das mehrfach gebogene Rohr *HI*, welches in dem durch die abfallende Wärme des Schmelzraums durch den Canal *g* geheizt werdenden Nebenofen *J* liegt. In dem Maße, wie die Kohlen in dem Generator *D* verzehrt werden, schüttet man durch die Oeffnung *e* frisches Brennmaterial nach, so daß dieser Raum stets ganz gefüllt bleibt. Der Zutritt der Luft wird bei den Röhren *F'* durch die Ventile *i*, bei *I* durch die Ventile *j* regulirt. Das Heerdglas sam-

Fig. 747.



melt sich in der Pipe und kann, aus dieser herausgeschöpft, unmittelbar zum Guß roher Platten dienen, oder sonst in Wasser abgeschreckt wieder bei der nächsten Schmelzung als Zusatz zur Masse verwendet werden. Der Vortheil dieses Ofens besteht darin, daß in den Schmelzraum nie feste Bestandtheile der Brennstoffe gelangen können, die Glasmasse wird daher in den Häfen nicht durch Rauch oder Ruß verunreinigt werden; er eignet sich deshalb ganz vorzüglich zur Darstellung eines feinen weißen Glases*).

In der oben angezogenen Arbeit von Kirn findet sich folgende Zusammenstellung über den Einfluß der Form auf den Werth der Oefen:

1) Runde und ovale Oefen haben viel längere Schürgewölbe und höhere Bänke als die viereckigen Oefen, da die Schürgewölbe unter den Bänken hinziehen und somit die Häfen zum Theil auf diese Gewölbe gesetzt werden müssen.

2) Sollen runde und ovale Oefen keinen unverhältnißmäßig großen hohlen Raum enthalten, so muß die Einströmungsöffnung für die Flamme in den Schmelzraum — die Pipe — bei ersteren ein Quadrat, bei letzteren ein Oblong sein, welches nicht weiter ist, als daß sich die Flamme gerade einen Weg durch dasselbe bahnen muß.

3) Je mehr Häfen in den Ofen gestellt werden, desto mehr entfernen sie sich von der Pipe, desto mehr unnützer Raum entsteht daher im Ofen und desto weniger trifft die einströmende Flamme die Seitenwände der Häfen.

4) Bei den runden Oefen bieten die Häfen der einströmenden Flamme die wenigste Fläche dar; je mehr der Ofen die längliche Form annimmt, desto größer wird die Fläche der Häfen, welche von der einströmenden Flamme berührt werden kann. Bei viereckigen Oefen ist dies am meisten der Fall.

5) Viereckige Oefen haben den kleinsten, runde Oefen den größten leeren Raum.

6) Oefen mit vielen kleinen Häfen haben mehr leeren Raum als Oefen, die mit wenigen großen Häfen besetzt sind.

7) Bei runden und ovalen Oefen strömt die Flamme durch die kleine Oeffnung zwischen den hohen Bänken gerade empor, bricht sich an der Kuppe und berührt die Häfen hauptsächlich nach dieser Brechung, während die Häfen bei viereckigen Oefen auf niedrigen Bänken ganz in der emporsteigenden Flamme stehen und nochmals von der Flamme getroffen werden, nachdem sie sich an der Kuppe gebrochen hat.

8) Die Schürgewölbe haben bei runden und ovalen Oefen von dem Druck der darauf stehenden Häfen, von dem unvermeidlich darauf sich ansammelnden Glase und von der darin concentrirten Hitze viel mehr zu leiden als bei viereckigen Oefen, wo die Schürgewölbe keine Last zu tragen haben, von keiner Glasmasse angegriffen werden und die Flamme ganz ungehindert in den Schmelzraum strömen kann.

9) Runde und ovale Oefen müssen eine besondere Oeffnung zum Einsetzen der Häfen in den Schmelzraum erhalten, wodurch ihre Dauerhaftigkeit vermindert wird.

Ein Uebelstand der Glasfabrikation, auf den wir schon hingewiesen haben, beruht in der Flüchtigkeit der Alkalien. Die alkalischen Dämpfe condensiren sich am Gewölbe des Ofens, verbinden sich dabei mit Kieselsäure und Thonerde und fließen dann in Form einer glasigen Masse am Gewölbe herab. Hierdurch entsteht nicht allein eine Beschädigung des Ofens, sondern ein ebenso großer Nachtheil wird durch die Verunreinigung der Glasmasse in den Tiegeln bewirkt, indem die an der Kuppe herabfließenden Silicate in die Häfen tropfen und das weiße Glas färben. Sie sind zwar specifisch schwerer wie das reine Glas und sinken daher in demselben zu Boden; aber sie lassen dabei auf dem Wege, welchen sie nehmen, stets mehr oder weniger von ihrer Substanz zurück, die nachher in dem verarbeiteten Glase in Form eines grünen Striches erscheint. Um diese Verunreinigung zu vermeiden, hat Kirn eine sehr zweckmäßige Aenderung in der Construction des Theils der Kuppe, unter welcher die Häfen stehen, angegeben. Sie ist in Fig. 748 gezeichnet. Sie unterscheidet sich

Fig. 748.



von der gewöhnlichen Construction dadurch, daß der unmittelbar unter dem Hafen befindliche Theil des Arbeitsloches *B* bedeutend weiter wie gewöhnlich ist, und zwar so weit, daß sein Durchmesser größer als der des Hafenrandes ist; nach außen zu verengert sich die Oeffnung dann auf das normale Maß *D*. Durch diese Vorrichtung ist der Hafen vollständig geschützt; die Tropfen werden an den schrägen Wänden des Gewölbes so weit herablaufen, bis sie eine scharfe Kante, einen Vorsprung finden; wenn sie sich dann losreißen, werden sie in der Richtung der punktirten Linien herabfallen und nicht in den Hafen gelangen.

Werkzeuge und Utensilien des Glasbläsers. Die mechanischen Hülfsmittel, deren der Glasbläser bedarf, um die formlose geschmolzene Glasmasse in die vollendetsten Gestalten zu bringen, sind sehr unbedeutend; ungleich wichtiger sind aber die, die ihm sein Fabrikherr nicht liefern kann, sein Auge, seine Hand

*) In Betreff neuerer Gasglasöfen s. White, polytechn. Journ. 149, 176; Benini, polytechn. Journ. 159, 422; Schinz, über Gasfeuerung, polytechn. Journ. 150, 332; Siemens, Regenerativöfen s. S. 1322. — Fernere Nachweise über Construction von Glasöfen finden sich: Descript. brev. d'inv. 71, 1; Mechanic's Magazin 56, 156; Americ. polytechn. journ. 2, 124; Dingler's polytechn. Journ. 136, 105; Verhandl. Preuß. Gewerbe-Ver. 1838, 222.

und seine Lungen; nur der richtigen Anwendung dieser ihm von der Natur gegebenen Hülfsmittel verdankt der Arbeiter seine Geschicklichkeit, und um diese zu erreichen, muß er Hand und Auge üben, bis er es zur Vollkommenheit bringt. Alle übrigen Werkzeuge sind so einfacher Art, daß man sich wohl derselben Utensilien bedient hat, welche man heute gebraucht, so lange überhaupt Glas gemacht worden ist. In einem Werke von Blancourt, das im Jahre 1699 gedruckt wurde, sind die Werkzeuge beschrieben, die heute noch in den Händen des Glasbläsers sind; der neueren Zeit verdanken wir nur wenige neue Apparate, und diese werden nicht in der Fabrikation im Allgemeinen, sondern nur für besondere Zwecke angewendet, z. B. Formen zum Pressen des Glases; diese werden wir später beschreiben.

Die Pfeife, Fig. 749, ist das Werkzeug, mittelst dessen alles Glas, mit Ausnahme der gegossenen Scheiben und der gepreßten Gegenstände, geformt wird. Sie

Fig. 749.

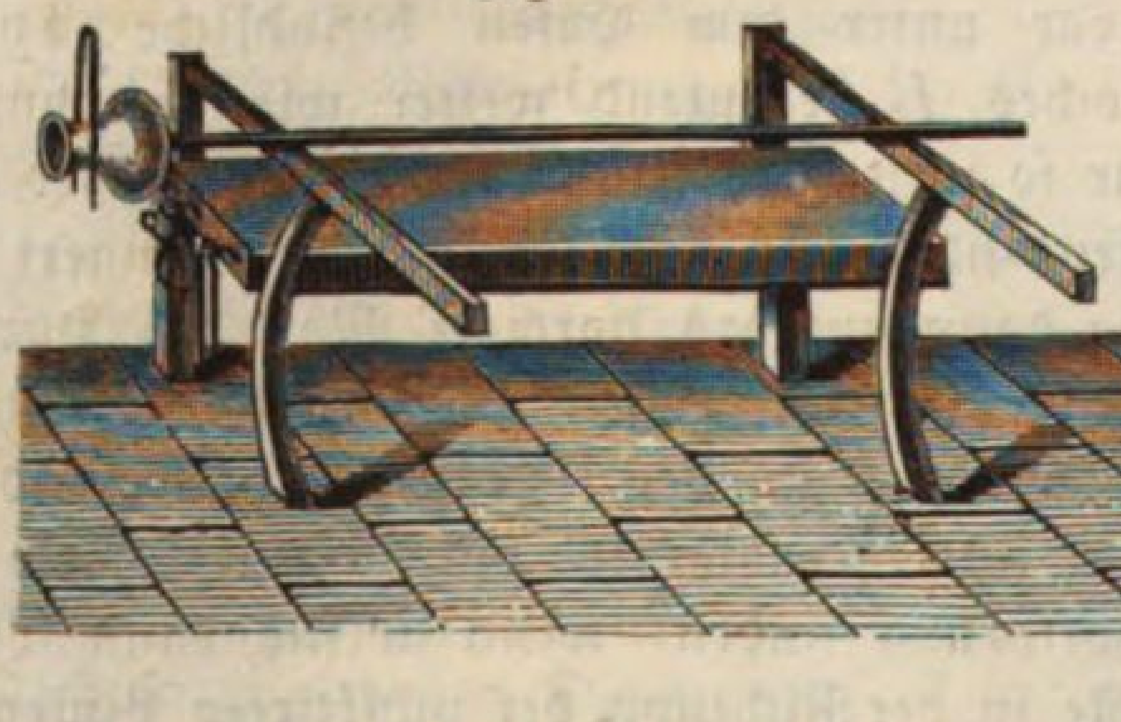


ist ein eisernes Rohr, an beiden Enden wulstförmig erweitert, dessen eines Ende *a* zum Einblasen, das andere *b* zum Herausschöpfen und Festhalten der Glasmasse dient; *c* ist ein hölzerner Handgriff, theils um dem Arbeiter mehr Sicherheit im Halten zu geben, theils um ihn vor der Wärme des Metalls zu schützen. Mit diesem Rohr werden die ordinairsten Flaschen und die feinsten Karaffen gefertigt.

Das Nabeleisen, ein massiver eiserner Stab, dient zum Anheften der vor der Pfeife vollendeten Gegenstände, um den Theil, welcher vorher an der Pfeife befindlich war, bei Flaschen also den Hals, vollenden zu können.

Die Gerte oder Gabel, ein am einen Ende gabelförmig gestalteter Stab, dient zum Fortschaffen der heißen fertigen Artikel; ein Junge faßt dieselben mit der Gerte und trägt sie damit in den Kühlofen.

Fig. 750.



Zangen von verschiedener Gestalt zum Abrunden der Oberfläche, Ausweiten der Oeffnungen, und Scheeren zum Wegnehmen von überflüssigen Glasmassen, und endlich der Stuhl, Fig. 750, mit eisernen Lehnen, auf dem der Bläser sitzend seine Arbeit verrichtet, vervollständigen den einfachen Apparat.

Die einzelnen Operationen des Glasmachers, die verschiedenen Stadien, welche ein Gefäß durchläuft, ehe es vollendet ist, genau und dem Leser verständlich zu beschreiben, ist sehr schwer. Die Manipulationen der Arbeiter sind häufig dem Anscheine nach höchst unbedeutend, und doch bildet sich durch einen dem Auge des Fremden kaum wahrnehmbaren Druck, durch Anrührung mit einer Zange u. s. f. plötzlich eine ganz andere Figur; das weiche Glas, welches vor wenigen Minuten noch im Hafen befindlich war, ist wie durch Zauber in das regelmäßigst geformte Geschirr verwandelt. Alles dieses wird aber selbst bei dem flüchtigsten Besuch einer Glashütte deutlicher werden, wie bei der exactesten Specialisirung; wir werden daher diesen Theil der Fabrikation, der ohnehin kaum in einem chemischen Werk einen richtigen Platz findet, nur kurz berühren und nur bei einzelnen Glassorten Beispiele der weiteren Bearbeitung geben.

Nach der oben gegebenen Eintheilung der Glasarten wenden wir uns zuerst zu dem bleifreien Glase mit seinen verschiedenen Abarten.

Grünes Hohlglas, Flaschenglas. Dieses unterscheidet sich von allen übrigen Sorten dadurch, daß man bei seiner Fabrikation nicht die geringste Rücksicht auf Farbe und Aussehen zu nehmen braucht. Die rohesten Rohmaterialien sind hinreichend gut, um daraus Flaschen zu verfertigen, deren Farben durch alle Nuancen von Grün, Gelb, Braun bis zum Schwarzen spielt. Die einzige Vorsichtsmaßregel, welche man zu treffen hat, besteht darin, daß Sand, Kalk und Natron oder Kali in einigermaßen richtigem Verhältnisse zugegen sind, man wird dann immer leidliche Flaschen erhalten; findet aber ein zu großer Ueberschuß von Alkalien Statt, oder sind die Thonerdesilicate zu überwiegend, oder hat man zu viel Kieselsäure, so wird man im ersten Falle ein leicht zersetzbares, schon durch die Säuren des Weins angreifbares Glas, im zweiten Falle ein leicht entglasendes Glas, im dritten Falle ein zu schwer schmelzbares Glas erhalten. Ein geschickter Schmelzer wird aber wohl selten in solche Verlegenheiten gerathen; sollten sie aber wirklich eintreten, so sagt ihm seine Erfahrung bald, wo er nachzuhelfen habe. Sehr gut wäre es zwar, wenn es gar nicht nöthig wäre, solche Uebelstände zu beseitigen; sie würden vermieden werden können, wenn die Glasfabrikanten Chemiker wären und sich bei der Wissenschaft Raths erholen könnten. Sie brauchten dann bei Anwendung eines neuen Rohmaterials nicht erst viele Versuche zu machen, um die für ihre Zwecke erforderliche Mischung zu finden; die Analyse würde sie lehren, mit ganz anderen Rohstoffen dieselbe Mischung wieder zusammenzusetzen, die ihnen früher ein gutes Glas geliefert hat. Die meisten von ihnen bewahren, sobald sie einmal eine für sie besonders taugliche Mischung nach langen Mühen ausprobirt haben, ihr Geheimniß auf das Sorgfältigste; aber vielleicht schon am nächsten Tage ist der Vorrath ihres Kalksteins erschöpft, sie bekommen einen neuen aus einem anderen Bruche, und zu ihrem Erstaunen ist plötzlich ihr so argwöhnisch bewachtes Geheimniß nichts mehr für sie werth!

In Folgendem finden sich einige der bekannt gewordenen Glassätze zu grünem Hohlglase:

Sand	100	100	100	40	100	100	56	100	100	—	100	100	100
Ausgelaugte Holzasche	165	250	50	—	160—170	—	—	200—280	160	—	—	—	—
Frische Holzasche	35	—	300	—	60—70	50	—	—	30—40	5	160	—	—
Barekſoda	35	—	—	—	30—40	200	—	—	40—90	10	—	—	—
Kochsalz	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Glaubersalz	—	—	—	—	—	—	11	—	—	—	—	20	25
Seifensiederfluß	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	20	—
Kalk	—	—	—	8	—	—	—	72	—	—	—	—	34
Kalkäscher	—	72	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—
Lehm	80	—	—	—	80—100	80—100	—	—	80—100	—	—	—	—
Feldspath	—	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Basalt	—	—	—	—	—	—	25	—	—	5	50	45	5
Eisenschlacken	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Glasscherben	100	—	—	—	100	100	134	—	100	10	—	—	—

Diese Glassätze weichen, wie man auf den ersten Blick sieht, bedeutend von einander ab; die verschiedensten Materialien werden dazu verwendet, selbst eisenhaltige Substanzen werden nicht ausgeschlossen, denn ihre Farbe ist dem Glase ja nicht nachtheilig, und sie haben den Vortheil, daß sie die Schmelzbarkeit der Masse erhöhen und als Flußmittel dienen. Vor dem Ministerium Peel war die Glasfabrikation in England bestimmten Regulativen unterworfen; man durfte damals zum Flaschenglas keine anderen Materialien als gewöhnlichen Flußsand und Seifensiederäscher gebrauchen. Auf je 1 Th. Sand nahm man 3 Th. Aescher, der aus dem unlöslichen Theile der Kelpsoda und Kalk, nebst geringen Mengen von alkalischen Salzen, bestand. Der Aescher wurde in einem Nebenofen calcinirt und dabei 24 bis 30 Stunden lang in Rothgluth erhalten. Nach dieser Erhitzung wurde er gepulvert und mit der erforderlichen Menge Sand vermischt; darauf kam das Gemenge in einen Frittofen, wo es nach 10 bis 12 Stunden anfing zusammenzusintern, und war dann endlich für die Schmelzhäfen fertig. Jetzt bedient man sich auch dort gewöhnlich reinerer Substanzen, in einzelnen Fabriken von Newcastle verschmilzt man aber zu den ordinairsten Flaschen noch heute eine Mischung von Flußsand, rohem Steinsalz, Aescher und ausgelaugter Soda, die in dortigen Fabriken in außerordentlich großen Mengen abfällt.

Gewöhnlich verarbeitet man die Masse zu Flaschen in eigenen Oefen; manche Fabrikanten beschränken sich ausschließlich auf die Darstellung des grünen Hohlglases, während andere in einem Ofen, der für feineres Glas betrieben wird, einige Häfen für grünes Glas reserviren, um darin das stets bei der Arbeit abfallende Heerdglas sofort verwerthen zu können.

Nachdem die Materialien in die Häfen eingetragen sind, werden die Arbeitslöcher bis auf eine kleine Oeffnung verschlossen, um eine Abkühlung zu vermeiden und doch der Flamme bei solchen Oefen, die keine Schornsteine haben, einen Abzug zu lassen. Die Hitze wird rasch verstärkt, so daß der Satz zu schmelzen beginnt, allmälig ganz flüssig wird und durch Entweichen der Kohlensäure aufschäumt. Nach und nach kommt die Masse zur Ruhe, sinkt zusammen und füllt kaum noch den dritten Theil des Hafens. Bei diesem Zeitpunkt wird die zweite Charge eingetragen, sie schmilzt bei der hohen Temperatur des Ofens rasch, zersetzt sich ebenfalls unter Aufschäumen und sinkt dann zusammen; dann wird die dritte Portion Satz hinzugegeben. Nachdem auch diese geschmolzen ist, ist der Tiegel gefüllt und der Ofen hat mittlerweile die höchste Temperatur erreicht, die bis zu 1500 bis 1600° C. steigen soll — Heißschüren. Der Inhalt des Hafens wird dann mit einem kupfernen Löffel kräftig umgerührt, um Alles möglichst gleichförmig zu vermischen, die Reaction dauert fort, es entweichen beständig Gasblasen aus der nun völlig dünnflüssigen Substanz — Metall. Man fährt fort zu schüren, um die Zersetzung zu befördern, verschließt aber die Arbeitslöcher wieder sorgfältig und berührt den Hafen nicht weiter — Läutern —, bis eine Probe des Glases, die mit der Pfeife herausgenommen wird, sich vollkommen gleichförmig zeigt, weder Sandkörner, Streifen noch Gasblasen mehr enthält; dann ist die Läuterung vollendet und das Metall zur Verarbeitung fertig. Bei dieser hohen Temperatur ist die Glasmasse aber zu flüssig, sie würde von der Pfeife des Arbeiters abtropfen, statt sich ausblasen zu lassen; man läßt sie daher bis zu einem gewissen Grade erkalten, indem man den Zug des Ofens möglichst verringert, die Rosten mit dichten Kohlen bedeckt und durchaus jedes Aufstochern des Brennmaterials unterläßt, um die Flamme nicht hervorzulocken, sondern nur eine mäßige Gluth zu unterhalten — das Kaltschüren; dabei muß man sich aber wohl hüten, die Rosten auch nur auf einer Stelle von Brennmaterial zu befreien; denn der geringste dadurch eindringende kalte Luftstrom würde ein Springen der Häfen und den Verlust des geschmolzenen Glases zur Folge haben; die Reinigung der Rosten und des Feuerraumes darf nur nach vollendeter Arbeit, also ehe der neue Satz in die Häfen gebracht wird, wo der Ofen also den niedrigsten Temperaturgrad erreicht hat, vorgenommen werden.

Je nach der Zusammensetzung des Satzes ist das Kaltschüren nach kürzerer oder längerer Zeit beendigt, die Masse hat dann hinreichende Consistenz angenommen, um sich formen zu lassen; man öffnet dann die Arbeitslöcher, findet aber, daß auf jedem Hafen eine geringe Menge einer dünnflüssigeren Substanz schwimmt. Dies sind Salze, welche durch die Kieselsäure nicht zersetzt und in Glas verwandelt sind, man nennt sie Glasgalle. Bevor man zur Verarbeitung schreitet, nimmt man die Galle mit einem flachen kupfernen Löffel ab und sorgt dafür, daß nichts davon auf dem Glase zurückbleibt, weil sonst später Fehler dadurch in den fertigen Gegenständen entstehen würden.

Girardin*) hat mehrere Sorten von Glasgalle untersucht. Nach ihm bestand die Galle von Fensterglas aus schmutzig weißen dichten Massen von ebenem, dichtem Bruch und großer Härte. Mehrere Monate der feuchten Luft ausgesetzt, verwitterte sie oberflächlich, die Stücken rissen in verschiedenen Richtungen und wurden auf der Bruchfläche weiß und zerreiblich.

Sie hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	1,65
Schwefelsaures Natron	83,32
Schwefelsaurer Kalk	10,35
Chlornatrium	1,43
Kohlensaures Natron	Spuren
Kalk, Thonerde, Eisenoxydsilicate u. Sand	3,25

Die Galle von weißem Hohlglase war in dünnen Scheiben von dichter harter Beschaffenheit und gelblich weißer Farbe. Sie verhielt sich an der Luft wie die vorige.

Die Analyse ergab:

Wasser	0,10
Schwefelsaures Natron	90,51
Schwefelsauren Kalk	6,00
Chlornatrium	0,04
Unlösliche Substanzen wie oben	3,35

Die Galle von Flaschenglas bestand aus großen, grauweißen, sehr dichten Stücken, welche zahlreiche Glasknoten enthielten. Erst nach mehreren Monaten traten schwache Spuren von Verwitterung ein.

Sie enthielt:

Wasser	1,00
Schwefelsaures Natron	55,92
Schwefelsauren Kalk	25,11
Kochsalz	0,20
Kalisalze	Spuren
Unlösliche Substanzen (Glas, Sand, Eisenoxyd, Thonsilicate und Spuren von phosphorsaurem Kalk)	17,77

Nach A. v. Wich**) hatte eine bei der Fabrikation von Glaubersalzglas gefallene Galle folgende Zusammensetzung:

Natron	40,266
Kali	3,482
Eisen	0,215
Schwefelsäure	54,840
Kieselsäure	0,689
Chlor	0,508
	100,000

Oder sie bestand, abgesehen von den zufälligen Gemengtheilen, aus:

Glaubersalz	92,5
Schwefelsaurem Kali	7,5
	100,0

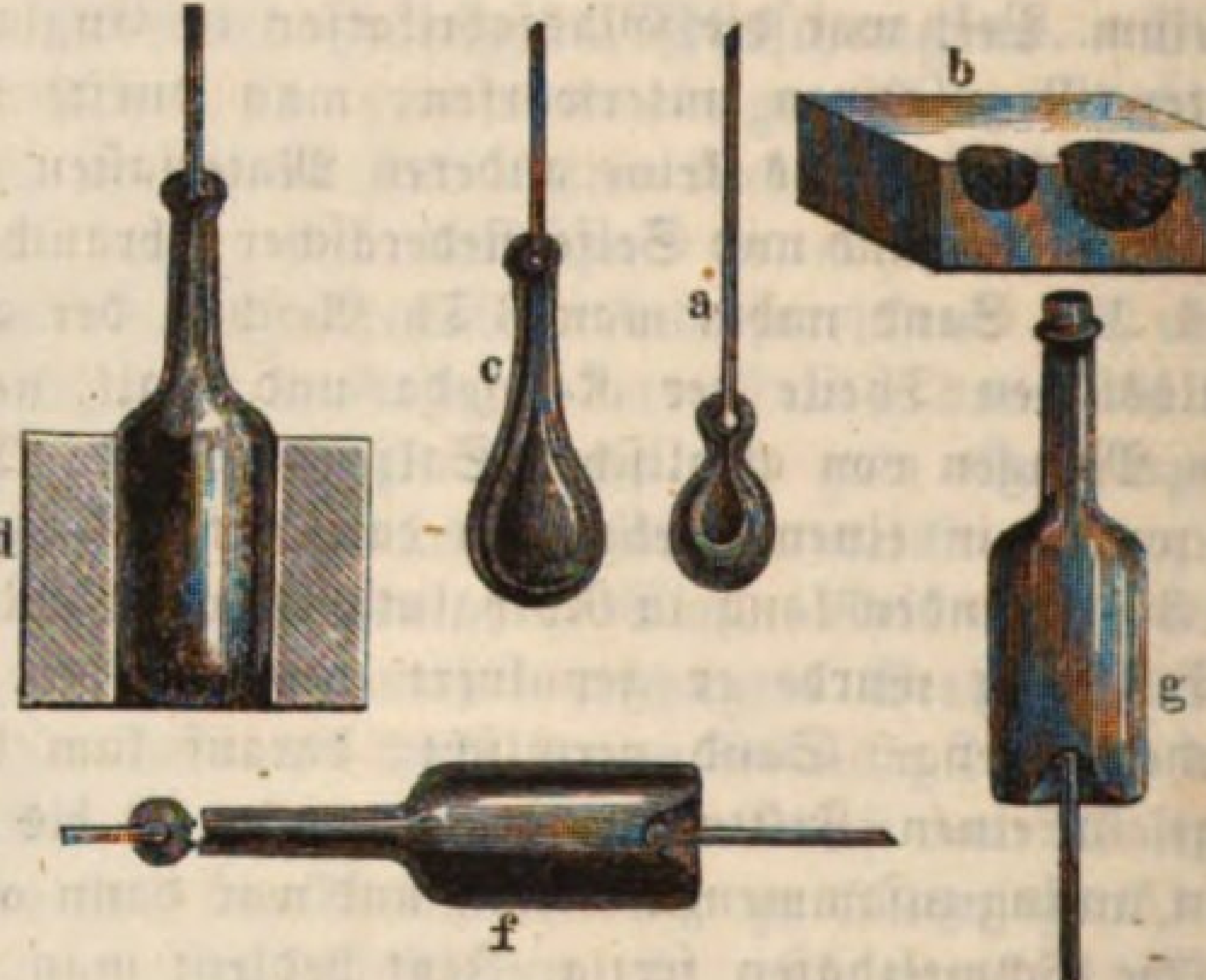
Die Galle bildet sich bei der Fabrikation des Flaschenglases in größter Quantität; sie würde ein lästiges Nebenproduct sein, wenn sie nicht zu verwerthen wäre. Ihre Bestandtheile sind dieselben wie die, welche zum Glassatz genommen werden; man kann sie daher, nachdem sie gepulvert und zur leichteren Zersetzung des schwefelsauren Natrons mit etwas Kohlenpulver vermischt ist, wieder mit einschmelzen.

*) Journ. de Pharm., Aug. 1846, und Erdmann's Journ. für prakt. Chemie 38, 442.
**) Wagner's Jahresbericht 1859, 272.

Als ein Beispiel der Verarbeitung des Glases wollen wir hier die Darstellung einer Flasche wählen. Diese ist von Knapp so genau und deutlich nach dem im Spessart üblichen Verfahren beschrieben worden, daß wir wohl nicht besser thun können, als sie in seinen eignen Worten zu geben. Er sagt*):

Der Arbeiter beginnt damit, so viel Glas an seiner Pfeife zu befestigen, als gerade zu einer Flasche gehört, indem er inzwischen das anhängende Glas jedes Mal durch Rollen oder Walzen in den Vertiefungen des Marbels (ein viereckiges mit Löchern von verschiedener Größe versehenes Stück Holz, Eisen oder Stein, *b* Fig. 751) abrundet und symmetrisch richtet, und dabei Luft in die Pfeife bläst, so daß eine schwache Höhlung

Fig. 751.



entsteht und erhalten bleibt. Die Glasmasse, welche dadurch die Gestalt einer dickwandigen Hohlkugel erhält, wird nach dem letzten Eintauchen sofort geschränkt, d. h. das Glas wird mit Hülfe einer ausgeschnittenen Klinge etwas von der Pfeife abgeschoben und da, wo es mit derselben zusammenhängt, eingeengt, so daß das hohle Gefäß die Birnform *a*, Fig. 751, erhält. Der bauchige Theil hat am Boden die meiste Dicke, weil von hier aus die Flasche weiter geformt wird; er befindet sich vor der Pfeife und hängt mit derselben nur durch einen kurzen dicken Hals zusammen. Bis dahin ist das Glas so weit erkaltet, daß man es erwärmen muß, um es weiter verarbeiten zu können; der Arbeiter steckt zu dem Zwecke die Pfeife in das Arbeitsloch, oder wenn die Starrheit des Glases es erfordern sollte, in den vorderen Theil des Ofens. Sobald das Glas erweicht ist, zieht der Bläser die Pfeife zurück, hält sie abwärts gerichtet und bläst unter pendelartigem Schwingen Luft ein. Durch das Einblasen wird der Bauch der Birne erweitert, durch das Schwenken der obere Theil verlängert, so daß ein beutelförmiger Kör-

*) Handwörterbuch der Chemie 3, 548 und Knapp's Lehrbuch der chem. Technologie I. Aufl. 1, 411.

per *c* entsteht, dessen Hals der Hauptsache nach die richtige Gestalt schon besitzt. Sobald der Bauch jenes beutelförmigen Gefäßes sich dem lichten Durchmesser der Form *d* — eines Holzklotzes mit einer einfachen cylinderförmigen Höhlung — nähert, so wird das Arbeitsstück in diese Form so eingesenkt, wie die Figur darstellt, und kräftig Luft eingeblasen. Der Druck dieser Luft kann den Hals nicht auftreiben, weil dieser schon beim Anwärmen nur wenig Hitze empfangen hat und zu dieser Zeit nicht mehr weich genug ist. Dagegen werden die Wände des Bauchs aufgetrieben und gezwungen, sich an die Wand der Form anzuschmiegen, wodurch das Gefäß die Cylinderform bekommt. Die Flasche ist somit der Hauptsache nach fertig, es fehlt ihr nur noch die richtige Gestalt der Mündung und des Bodens. Der Formung des Bodens geht das zweite Anwärmen voraus, wobei aber die Flasche nur so weit in das Feuer kommt, daß bloß der Boden glühend wird, das Uebrige aber steif bleibt. Währenddessen nimmt ein Gehülfe einen Eisenstab, das Nabeleisen, an dessen Ende er etwas Glas befestigt hat, und hält dieses Ende ebenfalls in das Feuer. Beide, der Gehülfe und der Bläser, treten nun einander gegenüber, der Bläser hält die Pfeife horizontal und läßt sie rasch rotiren; in derselben Stellung nähert der Gehülfe sein Instrument, fixirt den Mittelpunkt des Bodens, klebt das Eisen an diesem Punkt fest und drückt, während er sein Instrument in gleichem Schritt mit dem Bläser rotiren läßt, den Boden langsam und gleichförmig einwärts, *f* Fig. 751. Der eingebogene Theil erstarrt alsbald, und die Flasche befindet sich dann zwischen beiden Instrumenten befestigt, aber nur auf einen Augenblick, denn der Bläser sprengt seine Pfeife von dem Arbeitsstück ab und faßt es mittelst des Nabeleisens, um die Mündung der Flasche zu vollenden. Zu dem Zwecke wird der vordere Theil des Halses angewärmt, die Kanten des Bruchs, die anfangs scharf und schneidend sind, stumpfen oder runden sich dabei von selbst ab. Ist dieses geschehen, so nimmt der Bläser das Eisen aus dem Feuer, legt es quer über die Barrieren, welche seinen Platz von dem der Nachbararbeiter trennen, oder auf die Lehne seines Stuhles, und rollt es hin und her. Zu gleicher Zeit hat der Gehülfe etwas Glas mit dem Stabe aus dem Hafen geholt, läßt es etwas abtropfen, so daß ein dicker Faden entsteht, welchen er um die Mündung wickelt, und bildet so den bekannten Wulst, welcher zur Verstärkung gegen das Ausbrechen dient. Die Rundung der Mündung wird auch dadurch nachgebessert und kegelförmig erweitert, daß der Bläser während des Rollens ein Eisen schräg in die Mündung hält und damit sanft von innen nach außen drückt. Die fertige Flasche *g*, welche immer noch am Nabeleisen befindlich ist, wird nun von dem Gehülfen in Empfang genommen, der dem Bläser die mittlerweile von dem anhängenden Glase befreite Pfeife zurückbringt. Während der Letztere sofort eine neue Flasche beginnt, begiebt sich der Gehülfe sogleich nach dem Kühlofen, legt die Flasche in horizontaler Richtung ein und löst das Nabeleisen mit einem kurzen, trocknen Schlage von dem Boden der Flasche ab. Dadurch bleibt an jeder auf diese Weise geblasenen Flasche und zwar im Grunde des Bodens eine sichtbare Anheftestelle, der sogenannte Nabel zurück, der durch den scharfen Bruch kenntlich ist.

Zur Anfertigung der Flaschen bedient man sich in neuerer Zeit sehr vielfach eigener Formen, in denen sie gepreßt werden. Hierdurch spart man bedeutend an Arbeitslohn, weil die Stücke rascher fertig werden und nicht wieder angewärmt zu werden brauchen. Ein anderer sehr wesentlicher Vortheil beruht aber auch darin, daß alle so dargestellten Flaschen genau dieselbe Größe, also denselben Inhalt haben. Jede Verzierung, Stempel, Name des Fabrikanten oder Consumenten kann dann leicht darauf angebracht werden, indem man diese vertieft in die Form einschneidet. Wir werden später beim Flintglase hierauf zurückkommen und dort die Beschreibung solcher Formen geben.

Die Kühlöfen, in welchen das Glas nachdem es seine Form erhalten hat verbleibt, haben ebenso wie die Schmelzöfen verschiedene Gestalten. Man verwendete früher häufig dazu die Nebenöfen, oder bei völlig runden Oefen legte man besondere Gewölbe über der Kuppe an. Nachdem diese so weit angewärmt worden, daß die fertigen Glasstücke darin zwar nicht zusammensinken konnten, aber doch nahe bis zu diesem Punkte erwärmt wurden, fing man an das Gewölbe mit den fertigen Arbeitsstücken zu füllen und erhielt dabei dieselbe Temperatur, bis der Ofen ganz voll geworden war. Dann verschloß man den Fuchs, der die Gluth des Ofens zuführte, und die Arbeitsthüren auf das Sorgfältigste und ließ den Ofen mit seinem Inhalte langsam erkalten. Es ist ersichtlich, daß dieses Verfahren viel Zeit, viel Raum und somit auch ein großes Anlagecapital erforderte; man beseitigt daher jetzt die Nebenöfen immer mehr und mehr, behält nur so viel, als zum Tempern der Häfen, zum Calciniren der Rohmaterialien u. s. w. erforderlich sind, und construirt statt derselben eigene Kühlöfen, in denen ununterbrochen gearbeitet wird und die entweder selbständige Feuerungen haben, oder auch noch vom Schmelzofen gewärmt werden.

Bei der gewöhnlichen, jetzt in Deutschland wenigstens noch allgemein üblichen Form der Kühlöfen heizt man dieselben entweder durch einen vom Schmelzofen kommenden Fuchs oder gewöhnlicher durch ein besonderes Holz- oder Kohksfeuer bis zu einer Temperatur von 250 bis 270° C. und legt die geformten Gegenstände entweder unmittelbar auf die Sohle oder auf eine Sandschicht. Hier verbleiben sie bis sie etwa die Temperatur des Ofens angenommen haben und werden dann herausgenommen. Um die Temperaturerniedrigung rascher herbeizuführen, hat Finckham*) thönerne Röhren in die Sandschicht gelegt, durch welche kalte Luft einströmt; es ist aber fraglich, ob dadurch nicht eine zu rasche und ungleichmäßige Abkühlung herbeigeführt wird.

Weit zweckmäßiger als die gewöhnlichen Kühlöfen sind jedenfalls die, welche auf ganz continuirlichen Betrieb eingerichtet sind und bereits in englischen Fabriken mehrfach angewendet werden. Solch ein Kühlofen ist im Wesentlichen ein Canal von 6 bis 8 Fuß Breite und 50 bis 60 Fuß Länge mit einem flachen 2 Fuß

*) Polytechn. Journ. 154, 175.

hohen Gewölbe überspannt, an dessen vorderem Ende an jeder Seite eine kleine, mit Kohks zu speisende Feuerung oder ein aus dem Schmelzofen kommender Fuchs liegt. Auf der Sohle des Ofens liegen zwei Schienengleise, auf denen kleine eiserne Wagen leicht beweglich sind. Am vorderen Ende ist eine Oeffnung zum Füllen, an dem entgegengesetzten Ende eine Thür zum Entleeren des Ofens. Sobald der Ofen an seinem vorderen Ende die richtige Temperatur erlangt hat, schiebt man die Wagen auf den Schienen so weit vor die Oeffnung, daß der Arbeiter sie gerade mit seinem Eisen oder seiner Gerte erreichen kann. An diesem Theile des Ofens herrscht schon eine so hohe Temperatur, daß die durch die Arbeitsöffnung einströmende kalte Luft hinreichend erwärmt und kein dadurch verursachtes Springen der Glassachen mehr zu fürchten ist, welches unfehlbar eintreten würde, wenn der Wagen unmittelbar an der Oeffnung, also jenseits der Mündung des Heizraumes stehen würde. Eine Flasche, ein fertiges Arbeitsstück wird in dem Wagen lose auf das andere gelegt, bis keines mehr Platz findet. Es wird darauf ein neuer Wagen durch die Arbeitsöffnung vor den gefüllten gebracht, wodurch dieser etwas auf dem Gleise vorwärts bewegt wird. Er kommt dadurch an eine um ein Weniges kühlere Stelle des Ofens, nach und nach werden immer mehr Wagen in den Ofen geschoben, bis der zuerst gefüllte den ganzen Raum durchlaufen hat und am anderen Ende vor der verschlossenen Thür ankommt. Er ist dann so weit erkaltet, daß man die nun ganz fertigen Gegenstände mit der Hand berühren kann, ohne sich im Geringsten zu verbrennen; man öffnet die Thür, hebt den vollen Wagen aus dem Ofen, entleert ihn, um ihn wieder an das andere Ende zu transportiren, wo er von Neuem benutzt wird.

Statt der Wagen wendet Neville*) endlose Unterlagen an, welche durch die Länge des Kühlofens gezogen werden und so ebenso wie die Wagen eine ganz allmälige Abkühlung gestatten. An beiden Enden des Ofens sind zwei in Lagern drehbare Wellen angebracht, von denen die eine durch das Mauerwerk geht und dort eine Riemenscheibe trägt, um in Umdrehung versetzt zu werden. Auf den Wellen sind Cylinder oder Polygone befestigt, über welche endlose Ketten laufen. An diese Ketten sind Platten oder Kästen genietet, deren Breite der Seitenfläche der Polygone entspricht, so daß sie sich an dieselben legen können. Die Ketten mit den Platten ruhen auf Frictionswellen und werden von diesen getragen. Man füllt zuerst die erste Platte, welche der Feuerung zunächst befindlich ist, mit den geformten Gegenständen, läßt dann, wenn das Polygon ein Sechseck bildet, die Welle eine sechstel Umdrehung machen, wodurch die gefüllte Platte um so viel vorwärts geschoben wird, daß die folgende an ihren Platz kommt. So wird nach und nach der ganze Ofen mit Glas gefüllt und die erste Platte wird am anderen Ende ankommen, wo sie entleert wird.

Halbweißes und weißes Hohlglas. Dieses Glas unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, daß es einen weit geringeren Grad von Färbung hat, die sogar bei dem weißen Glase ganz verschwindet. Es ist entweder ein Natron-Kalksilicat, ein Kali-Kalksilicat, oder ein Gemenge von beiden, indem man dann außer Sand und Kalk noch Natron- und Kalisalze anwendet. Der Natrongehalt giebt diesem Glase einen schwach bläulichen Schein, der aber gewöhnlich so unbedeutend ist, daß er nicht auffällt; nur zu den feinsten Sorten — dem Kronglase — wendet man absichtlich, um jede Spur einer Färbung zu vermeiden, nur Kalisalze an; wir werden dieses letztere, da es eine besondere Glasart bildet, besonders beschreiben.

Die Materialien zu den besseren Sorten des Hohlglases müssen besonders sorgfältig ausgewählt werden, und man hat hier namentlich darauf zu sehen, daß alle eisenhaltigen Bestandtheile möglichst ausgeschlossen bleiben. Der Sand wird in einzelnen Glashütten mit Salzsäure gewaschen, um alle Eisenverbindungen zu entfernen; dieses Verfahren dürfte aber kaum zu empfehlen sein, einestheils weil es kostspielig ist, dann aber namentlich, weil im Sande Eisensilicate vorkommen können, welche durch die Säure nicht zersetzt werden, wodurch dann Mühe und Kosten vergeblich verwendet sind; weit zweckmäßiger ist es jedenfalls, gleich dafür zu sorgen, daß man einen vollkommen eisenfreien Sand erhält, und ihn höchstens durch Waschen mit Wasser von anhängenden Thonpartikelchen zu befreien sucht.

Das Natron des weißen Glases wird fast immer durch Soda geliefert; für halbweißes verwendet man vielfach Glaubersalz und einzeln auch wohl Kochsalz.

Das Kali des Glases stammt aus der Potasche, doch einzeln ist auch der Feldspath, nach einem, Jaeckel im Jahre 1818 für Oesterreich ertheilten Patent, angewendet worden.

Die schwach grüne Farbe, welche dem Glase durch geringe Mengen von Eisenoxyd, die sich wohl nie bei den im Handel zu beziehenden Materialien ganz ausschließen lassen, ertheilt wird, sucht man durch Entfärbungsmittel — Braunstein — möglichst zu verdecken. Durch die Anwendung dieser Entfärbungsmittel unterscheidet sich die Fabrikation der hellen Hohlglasarten wesentlich von der Fabrikation des Flaschenglases, welches ohne Weiteres verarbeitet wird. Die Quantität des zu verwendenden Braunsteins läßt sich kaum annähernd genau bestimmen, da der Zusatz desselben sich ganz und gar nach der Menge des vorhandenen Eisens und nach der Qualität des Braunsteins selbst richten muß. Bei einzelnen der unten folgenden Glassätze haben wir die vorgeschriebenen Mengen Braunstein aufgenommen, bei anderen fehlen sie in den Angaben. Es muß ganz und gar dem Hüttenmeister überlassen bleiben, diesen Zusatz zu reguliren, nachdem er sich zuvor durch einen Versuch von dem Werth seiner Materialien überzeugt hat.

Eines anderen Mittels bedient man sich namentlich häufig in England. Man maskirt die grüne Farbe des Eisens, indem man durch Zusatz von Smalte — eines Kobaltglases — dem Glase eine blaue, weniger unangenehme Farbe giebt; die meisten Flaschen zur Aufbewahrung von Droguen und Chemikalien, die sogenannten Winchester Quarts, die Medicingläser werden dort auf diese Weise gefärbt.

*) Polytechn. Journ. 147, 342.

Die meisten Operationen, das Schüren, das Schmelzen, das Läutern, werden bei diesem Glase auf dieselbe Weise vorgenommen, wie wir sie beim grünen Hohlglase beschrieben haben, nur auf die Läuterung wird noch mehr Rücksicht genommen, weil jeder, selbst der geringste Fehler eine Glasmasse doppelt verunzieren würde, bei der es namentlich auf eine vollkommene Durchsichtigkeit ankommt.

Mit Feldspath nach Jaeckel*):

	Solintafeln.		Weißes Hohlglas.			Spiegelglas.
Feldspath ...	108 Pfd.	83,3 Pfd.	183,3 Pfd.	160 Pfd.	50 Pfd.	33,3 Pfd.
Sand	30 „	42,7 „	42,6 „	57,6 „	68 „	38,6 „
Kalk	18 „	16,4 „	12,5 „	11 „	15 „	10,0 „
Kochsalz	6 „	6,0 „	4,0 „	5 „	6 „	10,0 „
Braunstein ..	— „	— „	2½ Lth.	¼ Lth.	8 Lth.	8 Lth.

Mit Glaubersalz:

Sand	100	60,3	100	100	100	—
Glaubersalz .	50	26,8	24	44	50	—
Kalk	20	10,8	20	16	12—20	—
Kohle	2,65	2,1	—	3	4¼	—
Glasbrocken .	—	—	12	20—100	—	—

Zu halbweißem Glase gelten folgende Vorschriften:

Sand	100	100	100	100
Potasche	30—35	—	50—60	30—35
Rohe kalkhaltige Soda	—	100	—	—
Kalk	17	—	10—12	—
Asche............	110—120	—	—	110—120
Braunstein	¼—½	½—1	½	0,3—0,5
Glasbrocken	—	100	60—66	—

Nach Kirn**) kann ein Theil der Potasche in diesem Glase durch Kochsalz ersetzt werden; man muß dann aber den Kalk in Form von Hydrat anwenden, weil das erst bei hoher Temperatur entweichende Hydratwasser die Zersetzung des Kochsalzes befördert. Er empfiehlt folgende Sätze:

Sand	60	75,1
Potasche	17,8	19,1
Kochsalz	8,9	9,5
Kalkhydrat	13,3	14,3

Weißes Hohlglas:

Sand	100	100	100
Potasche	54	65	41,4
Kreide	15	—	—
Kalk	—	6	17,5
Glasbrocken ...	100	100	—
Braunstein.....	1	½	—

Sehr häufig mischt man Soda und Potasche im Satze, weil man gefunden hat, daß man dann ein sehr leicht schmelzbares und gut zu verarbeitendes Glas erhält. Die Zusammensetzung eines solchen Satzes mag folgendes Beispiel zeigen:

Sand	120
Potasche	35
Soda	20
Kreide	15

Wir könnten eine große Anzahl anderer Vorschriften sammeln, begnügen uns aber mit diesen, da sie im Wesentlichen ein Bild der Zusammensetzung der Glasmasse geben; im Uebrigen können aber auch die später für Tafelglas zu gebenden Verhältnisse für Hohlglas benutzt werden.

*) Jahrb. d. polytechn. Instit. Wien, 9, 424.

**) Erdmann's Journ. techn. u. ökon. Chemie 17, 149 und Prechtl's Encyklopädie 6, 584.

Die mechanische Verarbeitung ist bei diesem Glase ganz dieselbe wie beim grünen Hohlglase; mit der Pfeife und seinen übrigen bekannten Werkzeugen stellt der Arbeiter die verschiedensten Gegenstände dar. Bei der großen Verschiedenartigkeit der aus diesem Glase zu fertigenden Artikel kommen andere Manipulationen in Anwendung, die manchmal complicirt erscheinen, aber in Wahrheit doch sehr einfach sind. Häufig sind an Gefäße massive Henkel oder Griffe zu setzen; der Bläser verfertigt sein Arbeitsstück auf die gewöhnliche Weise, und nachdem es vollendet, nimmt er mit einem eisernen Stabe eine hinreichende Menge geschmolzenes Glas aus dem Hafen, läßt dieses durch sein eigenes Gewicht sich in der Länge ausdehnen, faßt das herabhängende wachsweiche Ende mit seiner Zange, giebt ihm durch behutsames Drücken die erforderliche Gestalt und legt es dann sanft an die vorher schwach angewärmte Stelle der Kanne, woran es sofort festklebt. Der übrige Theil des Glases wird ebenso durch leises Drücken geformt und zuletzt das andere Ende ebenfalls angeheftet. Alles dieses geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, daß sich die Glasmasse während der Manipulation nicht bis zum Erstarren abkühlt, und erfordert kaum so viel Zeit, wie der Leser gebraucht, um diese Zeilen zu übersehen. Die Ringe, welche die Hälse der Wasserkaraffen verzieren sollen, werden genau so angefertigt, wie der Wulst am oberen Rande der gewöhnlichen Flaschen, indem man nämlich einen starken Glasfaden um den Hals herum legt. Für andere Verzierungen bedient man sich sehr einfacher Formen; an Bierseideln z. B. sind häufig unten verticale neben einander liegende Reifen angebracht; diese werden dargestellt, indem man das Glas in einen Cylinder wie *d*, Fig. 751, aufbläst, in welchem die auf dem Glase erhaben erscheinenden Reifen vertieft eingeschnitten sind.

Alle Glasapparate, welche zum Erhitzen von Flüs-

ſigkeiten dienen ſollen, müſſen vollkommen gleichmäßige Wandſtärke haben, weil ſie ſonſt in Folge der ungleichen Erwärmung des Glaſes zerſpringen würden. Bei Kolben, Retorten u. dergl. iſt dieſes leicht zu erreichen, weil ſie ganz vor der Pfeife des Bläſers vollendet werden. Ungleich ſchwieriger iſt es aber bei den ſogenannten Kochflaſchen, Digerirgläſern und Bechergläſern, weil bei dieſen auch der Rand ſorgfältig vollendet werden muß; ſie dürfen nicht an das Nabeleiſen geheftet werden, weil beim nachherigen Lostrennen der Nabel und ſomit eine Ungleichheit im Boden zurückbleiben würde. Um dieſes zu vermeiden, vollendet man die Bechergläſer, ſo weit es thunlich iſt, mit der Pfeife; ſie haben dann gerade aufſtehende Wände mit ſcharfem Rande; ſtatt ſie darauf an das Nabeleiſen zu heften, faßt man ſie mit einer eigenthümlich geformten Zange, die ſich, ohne den Boden zu berühren, um die Wandungen legt und das Glas hält; der Arbeiter bringt es ſo einen Augenblick an die Oeffnung des Ofens, um die äußeren Ränder anzuwärmen, giebt dieſen einen gelinden Druck mit ſeiner gewöhnlichen Zange, während er das Arbeitsſtück um ſeine Achſe rotiren läßt, und bewirkt ſo die Wölbung nach außen.

Die Darſtellung der Glasröhren iſt eine Operation, die viele Geſchicklichkeit ſowohl vom Bläſer wie von ſeinem Gehülfen erfordert. Sie geſchieht auf folgende Weiſe:

Der Bläſer ſammelt zuerſt, wie bei allen Operationen, die erforderliche Menge Glas durch wiederholtes Eintauchen ſeiner Pfeife in den Hafen und formt daraus eine hohle eiförmige Geſtalt, Fig. 752. Je nach der Form der darzuſtellenden Röhre werden die Dimenſionen dieſes Körpers gewählt, für dünnwandige weite Röhren nimmt man wenig Glasmaſſe und bläſt ſie zu einem großen Volum auf; je dicker die Wandungen werden ſollen, deſto mehr Glas wird man nehmen, für Röhren von ſtarken Wänden und ſehr feiner Oeffnung, wie z. B. Thermometerröhren, nimmt man viel Glas und weitet dies nur wenig aus. Während der Zeit, wo der Bläſer die eiförmige Hohlmaſſe bildet, nimmt der Gehülfe mit ſeinem Stabe ebenfalls etwas Glas aus dem Hafen und hält es ſo lange in die Arbeitsöffnung, bis der Bläſer fertig iſt, dann heftet er

Fig. 752.

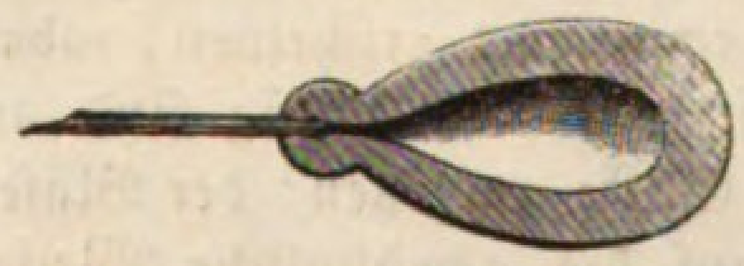
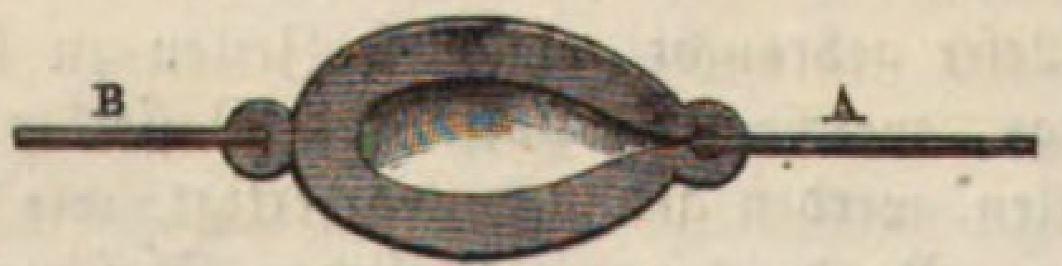


Fig. 753.



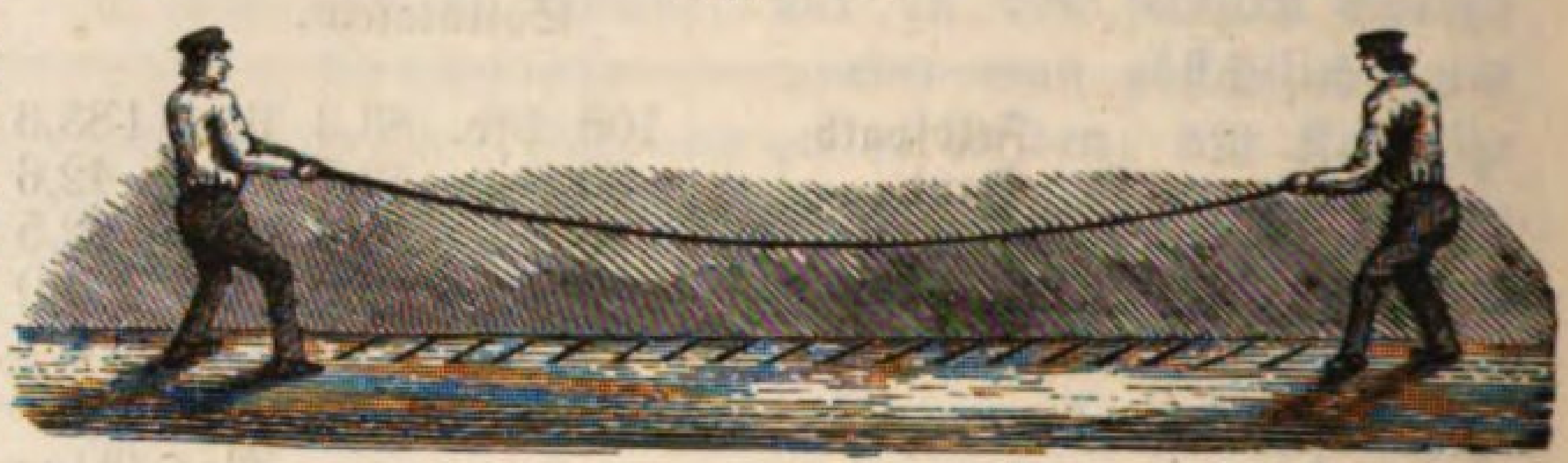
ſein Eiſen der Pfeife gegenüber raſch an das Werkſtück, wie Fig. 753 zeigt, beide laſſen ihre Werkzeuge dann

Fig. 754.



ſchnell aber vollkommen gleichmäßig rotiren und gehen mit raſchen Schritten aus einander. Die eiförmige Maſſe wird dadurch zuerſt in der Mitte verengt, Fig. 754, und nimmt, je weiter die beiden Leute ſich von einander entfernen, immer mehr die Form einer Röhre an, bis ſie zuletzt zur vollkommenen Röhre von 80, 90, ja 100 Fuß Länge wird. Durch ihr eigenes Gewicht wird ſie in der Mitte zur Erde gezogen, wie Fig. 755

Fig. 755.



zeigt; ſie iſt dann aber noch weich genug, um gerade zu werden, ſobald die Arbeiter ſie auf den mit Brettern belegten Fußboden niederſenken. Durch Berührung mit einem kalten Eiſen ſchneidet man dann die Röhre in Stücke von beliebiger Länge. Das Kaliber oder die Weite der Röhre iſt auf ihrer ganzen Länge, vielleicht mit Ausnahme der äußerſten Enden, ziemlich gleichmäßig, am wenigſten Unregelmäßigkeiten zeigen ſich aber in der Mitte; man ſollte daher dieſe Theile von den übrigen getrennt halten, und ſie zur Anfertigung von Meßröhren, Büretten, Gasabſorptionsröhren u. ſ. w., bei denen ein gleichmäßiges Kaliber wünſchenswerth iſt, beſonders in den Handel bringen. Viele Fabrikanten verſäumen es, die Glasröhren durch den Kühlofen gehen zu laſſen; dieſes geſchieht aber ſtets zum Nachtheil des Conſumenten, da ſolche Röhren ſehr leicht und häufig ohne alle äußere Veranlaſſung zerſpringen. Wir haben oben ſchon auf die Wichtigkeit der ſorgfältigen Kühlung der zu Waſſerſtandszeigern zu gebrauchenden Röhren aufmerkſam gemacht.

Gläſerne Schlangenröhren für Deſtillationsapparate laſſen ſich leicht anfertigen, wenn man die noch weiche lange Röhre vor dem Erſtarren ſpiralförmig um einen aus mehreren Theilen beſtehenden hölzernen cylinderförmigen Klotz windet und ſie in dieſer Lage erſtarren läßt.

Die Glasröhren ſind einzeln zur Darſtellung von Gas- und Waſſerleitungen vorgeſchlagen worden; ſo hatten z. B. die Gebrüder Chance 1851 in London ein ſehr ſchönes Exemplar einer ſolchen Röhre ausgeſtellt. Sie ſind zu dieſem Zwecke aber wohl kaum je praktiſch angewendet worden; das Haupthinderniß ſcheint darin zu liegen, daß die Verbindung der einzelnen Röhrentheile, die immer von Metall gefertigt ſein muß, zu ſchwierig und theuer iſt. Eine Darſtellung der Glasröhren durch Ziehen, ähnlich wie es bei der Anfertigung der Bleiröhren geſchieht, wurde im Jahre 1845 Roe für England patentirt*).

Das böhmiſche Glas, deſſen edelſte Sorte Kronglas oder auch Kryſtallglas, nicht zu verwechſeln mit dem engliſchen Bleikryſtallglas, genannt wird, iſt ein Kali-Kalkſilicat und unterſcheidet ſich von den übrigen Hohlglasarten durch ſeine vollkommene

*) Repert. Pat. Invent. 1846, 46, und Dingler's polytechn. Journ. 49, 353.

Farblosigkeit, Leichtigkeit, Härte und Schwerschmelzbarkeit — Eigenschaften, die es für viele Zwecke unschätzbar machen; die böhmischen Röhren zur Elementaranalyse organischer Körper sind in der ganzen Welt unter dem Namen **Verbrennungsröhren** gekannt, ebenso weit verbreitet ist das böhmische Kronglas, welches zum Achromatisiren von aus Flintglas gefertigten Linsen für optische Instrumente gebraucht wird, und auf gleichem Range mit beiden stehen die böhmischen geschliffenen Gläser wegen ihres hohen Glanzes und ihrer Schönheit. Um diesen Anforderungen zu genügen, darf man nur die reinsten Materialien verwenden, den feinsten Sand, besonders gereinigte Potasche und vollkommen eisenfreien Kalk, auch bei der Auswahl des Thons für die Häfen muß man besonders aufmerksam sein, da die reinste Glasmasse verdorben werden würde, wenn sie in den Tiegelwänden Eisen vorfände. Als Brennmaterial darf man nur Holz anwenden, da die Steinkohlen im Ofen zu viel Unreinigkeiten verbreiten. Bei der Läuterung muß die unendlichste Genauigkeit beobachtet werden, weil jede Ungleichmäßigkeit, jedes Luftbläschen, jede Schlüre, jede Welle in den dicken Glasmassen zwar häufig erst nach dem Schleifen und der Vollendung zum Vorschein kommen, aber dann unfehlbar das mit so vieler Mühe hergerichtete Arbeitsstück zu Ausschuß machen würde.

Bei der Composition des Glassatzes hat man zweierlei zu beachten, erstens: um den hohen Schmelzpunkt zu erreichen, muß der Gehalt an Kieselsäure so weit wie irgend möglich gesteigert werden; zweitens: da die aus diesem Glase zu fertigenden Gegenstände wegen des Schleifens und Formens eine sehr beträchtliche Wandstärke haben, so müssen sie sehr langsam gekühlt werden; sie bleiben daher lange einer dem Schmelzpunkt nahe liegenden Temperatur ausgesetzt und erleiden dadurch leicht eine Entglasung; daraus folgt, daß man möglichst wenig Kalk zum Satze nehmen muß, weil dieser die Entglasung befördert, auf der anderen Seite darf der Gehalt an Kalk auch nicht zu gering sein, weil sonst das Glas nicht die erforderliche Dauerhaftigkeit haben, aus der Luft Feuchtigkeit absorbiren und dadurch seinen Glanz verlieren würde.

Folgende Sätze sind von **Dumas** und **Knapp** empfohlen worden:

Sand	100	100	100	100
Gereinigte Potasche	50—60	30	60	75
Kohlensaurer Kalk	8	18	20	50

Stein giebt folgende Sätze für böhmisches Kaliglas:

Quarz	100	100	100	100	100	100	100
Potasche	50	60	50	34	35	40	50
Gelöschter Kalk	15	20	—	15	—	18	—
Kreide	—	—	20	—	26	—	22,5
Kalisalpeter	—	1	1,5	—	—	—	1,5
Arsenik	0,25	0,5	1,5	—	—	—	0,25
Braunstein	—	—	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	—	1,5

Wie man sieht, weichen auch diese Verhältnisse bedeutend von einander ab; wir wagen nicht zu entscheiden, welchem davon der Vorzug zu geben ist, doch scheint in manchen der Kalkgehalt zu gering zu sein.

Scheiben- oder Fensterglas, Tafelglas. Diese Glasart unterscheidet sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung wenig von den besseren Sorten des Hohlglases; man fertigt ebenfalls ordinaire, halbweiße und weiße Scheiben und zwar ebenfalls entweder mit Kali oder Natron an. In Böhmen und einigen Gegenden Deutschlands, wo die Glashütten in Wäldern liegen und daher sich die Potasche zu billigem Preise selbst darstellen können, oder wo sie in Form von Holzasche in ihren Feuerungen abfällt, arbeitet man wohl noch auf Kaliglas, die meisten Hütten verwenden jetzt aber ausschließlich Soda oder Glaubersalz und erzielen damit ein Glas, welches allen Ansprüchen genügt.

Als Beispiele führen wir folgende Sätze an:

Mit Potasche:

Sand	100	100	100	100	63	59
Potasche	54	50	$52\frac{1}{2}$	60	26	29
Kreide	15	20	$14\frac{1}{2}$	8	—	—
Kalk	—	—	—	—	11	12
Braunstein	1	$7\frac{1}{12}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{3}{8}$	—	—
Arsenik	—	$1\frac{1}{2}$	—	—	—	—
Salpeter	—	$1\frac{1}{2}$	—	—	—	—
Glasscherben	100	—	125	40	—	50—60

Mit Soda oder Natronsalzen:

Sand	560	448	16	100	100	100	100	100	100
Kreide	154	146	5	35	—	—	35—40	—	—
Kalk	—	—	—	—	25	11	—	6	13—15
Soda	119	168	5	30—35	—	75	28—35	—	—
Glaubersalz	63	17	$1\frac{1}{4}$	—	50	—	—	44	58—75
Arsenik	2	2	—	$\frac{1}{4}$	—	—	$\frac{1}{5}$	—	—
Braunstein	—	—	—	$\frac{1}{4}$	—	—	$\frac{1}{4}$	—	—
Glasscherben	448	448	16	180	100	100	60—180	20—100	25—100
Kohle	—	—	—	—	4	—	—	4	$4\frac{1}{2}$—$5\frac{1}{2}$

Nach den amtlichen Berichten über die Londoner Industrieausstellung des Jahres 1862 sollen in den verschiedenen Ländern hauptsächlich folgende Glassätze verarbeitet werden:

	England.	Preußen.	Belgien.	Böhmen.	Frankreich.
Sand	100	100	100	100	100
Kalkstein	38	—	41	—	—
Kalkspath (?)	—	37	—	—	—
Kreide	—	—	—	30	35
Glaubersalz	28	34	34	—	36
Soda	—	5	—	24	—
Kohkspulver	1,3	2¼	1,5	—	1¾
Arsenik	1	1	0,5	1	1,25

In Rußland*) verschmilzt man folgende Mischungen:

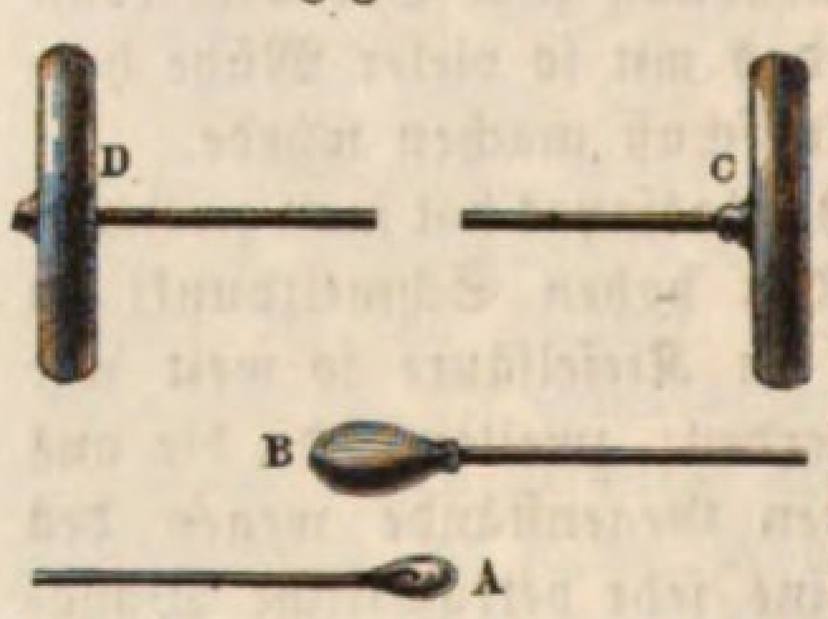
	Weißes Glas.	Grünes Glas.
Gewaschener Sand	100	100
Potasche	20	—
Weiden- oder Ulmenasche	40	50
Föhrenasche	—	50
Strohasche	—	40
Kochsalz	3	—
Smalte	1/10	—

Je nach der Art der Fabrikation unterscheidet man zwei Arten von Tafelglas: das Mondglas oder englische Kronglas und das Walzen- oder Cylinderglas. Das erstere wurde vor langer Zeit allgemein angewendet, es wurde auf dem Continent aber schon frühzeitig von dem Walzenglase verdrängt. In England erhielt sich die Mondglasfabrikation noch lange Zeit, erst ungefähr im Jahre 1820 ist dort die auf dem Continent allgemein übliche Fabrikationsweise eingeführt und ist noch heute in England auf wenige Glashütten beschränkt. Es kommt dieses wohl daher, weil die Glasfabrikation in Großbritannien bis zum Ministerium Peel einer Besteuerung unterworfen war, die nach dem Gewicht des Glases erhoben wurde; das Mondglas kann in dünneren Scheiben als das Walzenglas gearbeitet werden, der Fabrikant des ersteren konnte daher auf einen Centner des zu versteuernden Glases eine größere Menge Scheiben liefern als der Walzenglasbläser, und somit sein Product zu einem billigeren Preise in den Handel bringen.

Mondglas**). Ehe man den Satz in den Hafen bringt, legt man auf den Boden einen Ring von Ziegelmasse, dessen äußerer Durchmesser dem des unteren Theils des Hafens entspricht. Beim Schmelzen der Masse steigt der Ring, da er specifisch leichter ist, in die Höhe und schwimmt zuletzt auf der Oberfläche. Er leistet dem Arbeiter einen großen Dienst, denn da er mitten in dem flüssigen Glase schwimmt, so verhindert er, daß die dem Rande des Hafens zunächst befindlichen Theile des Glases, welche während der langen Arbeitszeit durch Abkühlung fester und häufig streifig werden, mit dem inneren heißen Theil sich vermischen, so daß im Centrum des Hafens stets eine gleichmäßig flüssige Masse bleibt. Der Ring verringert ebenfalls die Mühe des Arbeiters, welcher das Abschöpfen der Galle und die Reinhaltung der Masse zu besorgen hat; denn da die Fläche, von der das zu verarbeitende Glas genommen wird, bedeutend kleiner als beim gewöhnlichen Hafen ist, so braucht auch nur eine verhältnißmäßig kleine Fläche gereinigt zu werden. Alle Gasblasen, welche nachträglich noch in die Höhe steigen sollten, und alle Unreinigkeiten sammeln sich am Rande des Ringes an und kommen daher nicht in den Bereich des Bläsers und seiner Pfeife. Der Nutzen des Ringes ist daher nicht zu verkennen, seine Anwendung sollte auch für andere Glassorten empfohlen werden.

Nachdem das vollkommen flüssige Glas durch das Kaltschüren eine die Verarbeitung erlaubende Consistenz angenommen hat, taucht ein Arbeiter das Ende seiner Pfeife in die Mitte des Hafens und dreht sie dabei fortwährend um ihre Achse, um das sich anhängende Glas möglichst gleichförmig zu vertheilen. Sobald er eine gewisse Menge auf diese Weise gesammelt hat, zieht er die Pfeife zurück, legt sie auf die Lehne seines Stuhls, erhält sie in fortwährender Drehung, bläst gelinde ein und bildet so eine birnförmige Masse *A*, Fig. 756, mit einer kleinen Höhlung in der Mitte. Während der Zeit erkaltet das Glas so weit, daß beim wiederholten Einbringen in den Hafen eine neue Partie an dem Klumpen haftet, auch diese wird um die ganze Oberfläche sorgsam vertheilt, wieder abgekühlt und so sammelt der Bläser allmälig so viel Glas, wie zu einer Scheibe erforderlich ist, — eine Quantität, die auf eine nur mäßig große Scheibe 9 Pfund beträgt. Ein geschickter Arbeiter trifft dieses so genau, daß sich selten eine Differenz von einigen Lothen ergiebt. Nachdem der Ballen fertig ist und der Arbeiter den ihm zunächst befindlichen Theil seiner Pfeife unter einem Wasserstrom abgekühlt hat, rollt er das Glas unter fortwährendem gelinden Einblasen auf dem Marbel so lange, bis es eine conische Form angenommen hat, deren Spitze an der Pfeife befindlich ist und deren entgegengesetzte Seite später den Mittelpunkt der Scheibe bildet. Während der Arbeiter nun das Glas in fortwährender Rotation im Marbelholze erhält, bläst ein Gehülfe in die Pfeife und giebt dem Glase die Gestalt einer kleinen dickwandigen Kugel. Diese ist dann so weit erkaltet, daß sie von Neuem angewärmt werden muß. Sobald das Glas hinreichend erweicht ist, läßt der Arbeiter den Gehülfen wieder einblasen und bildet durch das Schränken einen Hals, wie wir es bei den Flaschen gesehen haben. Durch eine gesenkte Haltung der Pfeife zieht sich der unmittelbar daran befindliche Theil in die Länge, während der Boden die ganze Stärke behält. Allmälig entsteht so die birnförmige Gestalt *B*. Nach einem zweiten Anwärmen erweitert der Bläser den Durchmesser der Kugel bedeutend und sorgt durch ununterbrochene Rotation dafür, daß sie nicht nach einer Seite sinken kann und daß der Mittelpunkt des ursprünglichen Kegels stets mit der Pfeife in einer Linie bleibe; um ihn hierin zu unterstützen, hält ein Junge ein Eisen,

Fig. 756.



*) Annal. des Mines N. S. 5, 295.

**) Nach Mittheilungen des Hrn. Chance in Birmingham.

welches oben die Form einer kleinen Tasse hat — **Pontil** — lose gegen die mit der Pfeife in einer Ebene liegende Achse der Kugel. Beim dritten Anwärmen wird das Arbeitsstück vor die Oeffnung des Ofens gehalten und dabei möglichst rasch gedreht. Je weicher die Glastheilchen dadurch werden, desto mehr folgen sie ihrem Bestreben, der Centrifugalkraft zu folgen und vom Mittelpunkt sich zu entfernen. Der dem Arbeiter gegenüberliegende Theil wird abgeplattet, es entsteht ein flacher Boden, der sich, je mehr die Kugel erweicht, immer weiter vorschiebt, bis das Arbeitsstück die Form einer sehr großen, runden, weiten Flasche mit flachem Boden und kurzem Halse *C* angenommen hat. Im Mittelpunkt des Bodens bemerkt man dann eine dicke Stelle im Glase, deren Wichtigkeit in diesem Zeitpunkt hervortritt. Der Gehülfe hat nämlich sein glühend gemachtes langes Nabeleisen in den Hafen getaucht, um etwas Glas daran aufzunehmen; sobald der Bläser sich dann mit seinem Arbeitsstück herumdreht und es vom Feuer abwendet, drückt der Gehülfe sein Glas am Nabeleisen auf einen eisernen Knopf, um eine kleine Vertiefung zu bilden, und nähert sich damit dem Bläser, welcher seine Pfeife nun auf einem Stützpunkt rotiren läßt, und berührt mit dem glühenden Glase die dicke Stelle im Boden. Das Nabeleisen ist dadurch sofort am Arbeitsstück befestigt, mit einem kalten Eisen sprengt der Bläser seine Pfeife vom Halse los und faßt das Nabeleisen, welches das Arbeitsstück hält, wie *D* darstellt. Der Punkt, an welchem das Nabeleisen befestigt ist, bleibt nun stets erhalten und bildet in der fertigen Scheibe eine Erhöhung — das **Ochsenauge**. Die Pfeife bleibt kurze Zeit lang liegen, bis das Glas davon abgesprungen ist; derselbe Arbeiter geht dann damit an den Hafen zurück, um neues Glas darauf zu sammeln und ein neues Stück zu beginnen. Zu derselben Zeit hat ein anderer Arbeiter das unvollendete Stück übernommen, wärmt es am Arbeitsloch gelinde an, um die scharfen Ränder der Oeffnung abzurunden, erweitert diese dann mit einer eisernen Zange, so viel es sich thun läßt, und geht damit zum Auslaufofen, um die Scheibe zu vollenden.

Der Auslaufofen ist ein Flammenofen, in dem unmittelbar hinter der Brücke eine weite Oeffnung angebracht ist, durch welche die ganze Hitze und Flamme ausströmt. Vor dieser Oeffnung ist eine Schirmwand, in einer Entfernung von ungefähr einem Fuße, die die Hitze ableitet. Zur Seite des Feuerloches oder **Auslaufloches** ist die Schirmwand durchbrochen, um die größte Scheibe ein- und ausbringen zu können, dem Loche gegenüber verengt sich die Oeffnung in der Schirmwand bedeutend, so daß der Arbeiter gegen den Anprall der stärksten Hitze geschützt ist; sie ist aber so weit, daß das Nabeleisen, wenn es auf den Rand der Oeffnung gelegt wird, gerade dem Centrum des Loches gegenüber ist.

In diesen, in stärkster Glühhitze befindlichen Raum, zwischen Auslaufloch und Schirmwand wird das Arbeitsstück gebracht. Das Glas erweicht augenblicklich, durch die stärkste Umdrehung, welche hervorzubringen ist, tritt der Einfluß der Hitze und Centrifugalkraft sofort hervor. Die Oeffnung, an welcher vorher die Pfeife befindlich war, dehnt sich aus, sie wird weiter und weiter, alle Glastheilchen suchen sich vom Drehpunkt zu entfernen und nach einem Augenblick dreht sich am Eisen eine dünne durchsichtige Scheibe, die vor wenigen Minuten noch einen Theil der formlosen geschmolzenen Masse des Hafeninhalts ausmachte. Beim Auslaufen der Scheibe entsteht durch die Luftschwingungen ein Geräusch, welches dem durch das rasche Aufspannen eines nassen Regenschirmes verursachten Lärm nicht unähnlich ist. Auf diese Weise entsteht eine Scheibe von einem häufig 60 Zoll übersteigenden Durchmesser und gleichmäßiger Stärke, mit Ausnahme des mittelsten Theiles, wo das Ochsenauge stets erhaben bleibt; oft ist auch der Rand etwas stärker als der übrige Theil der Scheibe, dies kommt daher, weil das Glas, sobald es einen größeren Umfang erreicht, als das Auslaufloch hat, an der Peripherie nicht mehr so stark erhitzt ist; es wird dort fester und die Glastheilchen sammeln sich dort an, während sie sich weiter ausgedehnt haben würden, wenn sie eine hinreichende Temperatur behalten hätten.

Fortwährend drehend schiebt der Arbeiter das Eisen zur Seite, um die Scheibe der unmittelbaren Gluth zu entziehen, bringt sie aus dem glühenden Raume durch die seitliche Oeffnung, dreht sie noch einige Augenblicke an der Luft, bis sie erstarrt, und legt sie auf ein heißes Bett von Asche. Der Arbeiter, dessen Gesicht während der ganzen Operation mit einem schwarzen Schleier bedeckt ist, um ihn vor der Gluth und dem intensiven Licht zu schützen, hat nun kurze Ruhe, denn die Fortschaffung der Scheibe ist die Aufgabe eines Anderen. Bald hat der vorige aber sein Arbeitsstück bis zum Auslaufen vollendet und die schwere Pflicht beginnt aufs Neue.

Die Scheibe ist noch am Nabeleisen befestigt, dieses wird durch Berührung mit einem kalten Eisen und einen kurzen kräftigen Schlag entfernt, worauf die Scheibe dann in den Kühlofen gelangt. Hier steht Scheibe neben Scheibe, jede auf ihrer hohen Kante, zwischen je einer Anzahl, einem Satz, wird eine eiserne Stange eingeschoben, die, in Haken an der Seitenwand des Ofens ruhend, den Scheiben eine Stütze gewährt, weil sonst, wenn das Gewicht des ganzen Ofeninhalts gegen die ersten Scheiben drücken würde, leicht eine Verbiegung eintreten könnte. Da die einzelnen Scheiben durch das in der Mitte vorspringende Ochsenauge getrennt werden, so findet eine fortwährende Circulation der Luft zwischen ihnen Statt, die Kühlung ist daher verhältnißmäßig rasch, in 24 bis 48 Stunden nachdem der Ofen gefüllt ist, beendigt. Nach dem Erkalten werden die Scheiben in das Magazin gebracht und sind, seit sie den Hafen verlassen haben, durch die Hände von zehn verschiedenen Arbeitern passirt.

Im Magazin werden die Scheiben auf eine weiche Unterlage gebracht und mit dem Diamant zerschnitten. Sie zerfallen dabei in zwei ungleich große Theile, von denen der größere das Ochsenauge einschließt. Auf diesem Lager bestimmt man zuerst die Länge des Durchmessers der Scheibe, um danach die weitere Disposition für die passendste Größe zu treffen. Gewöhnlich beträgt der Durchmesser 54 Zoll, bei einem Gewicht der

Scheibe von 13 Pfund. Man hat den Scheiben einzeln wohl einen Durchmesser bis zu 70 Zoll gegeben, die Schwierigkeit der Darstellung und die Unsicherheit des günstigen Erfolges machen diese Manipulation aber zu kostspielig.

Vor dem Zerschneiden prüft der Arbeiter die Scheibe sorgsam, um nur von solchen Stellen große, daher werthvolle Tafeln zu nehmen, wo sich auch nicht der geringste Fehler findet. Jede fertige Tafel wird dann sofort nach ihrer Qualität sortirt und jede Sorte unter eigener Benennung verwahrt.

Die Verschiedenheiten der Qualität der Scheiben hängen von der Gegenwart oder Abwesenheit, Zahl und Größe der selbst beim besten Betriebe nie zu vermeidenden Fehler ab. Das Glas ist z. B. nicht vollständig geläutert, daher voll von kleinen Bläschen, die durch die Rotation sich ringförmig gruppirt und ausgedehnt haben; beim Sammeln des Glases an der Pfeife kann ein Luftbläschen zwischen den Glasschichten geblieben sein; oder beim Rollen auf dem Marbel hat sich Luft eingedrängt; oder von der Pfeife ist etwas Eisenrost ins Glas gekommen; oder Staub vom Arbeitsloch, vom Marbel, vom Auslaufofen verunziert die Scheibe; oder der Arbeiter hat nicht auf die richtige Haltung beim Blasen geachtet, das Ochsenauge ist verrückt; oder die Scheibe ist geschrammt, verbogen, durch Rauch angelaufen, zu spröde, zu klein, zu leicht — kurz es finden sich außerordentlich viel Fehler, die wir kaum alle benennen können. Es ist daher erklärlich, daß sich nur wenige Tafeln von erster Qualität darstellen lassen, daß es sogar Glashütten giebt, in denen es nie gelingt. Diese Schwierigkeit macht es begreiflich, daß der Preis einer feinen Tafel dreimal so hoch, wie der einer ordinairen ist.

So zahlreich und verschieden auch diese Fehler seien, so werden sie doch augenblicklich vom Sortirer erkannt, und dieser sieht durch lange Uebung nicht allein schärfer wie jeder Andere, er entdeckt Fehler, die ein Unerfahrener übersehen würde, er weiß sogar bestimmt den Ursprung der Fehler nachzuweisen und den Arbeiter, durch dessen Schuld er entstand, zur Rechenschaft zu ziehen.

Außer diesen Fehlern findet sich aber bei der Mondglasfabrikation ein Nachtheil, dem selbst die beste Scheibe unterworfen ist. Er besteht in der kreisrunden Form; um diese in viereckige Tafeln zu verwandeln, muß man einen großen Theil des Glases verloren geben, der als Abfall nur wieder mit den Scherben zu verwerthen ist. Das Mondglas zeichnet sich aber auch wieder durch eine Eigenschaft aus — durch seinen hohen Glanz, und durch diesen ist es ihm möglich, dem Walzenglas Concurrenz zu machen.

Walzen- oder Cylinderglas. Die Fabrikation dieser Glasart unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daß man zuerst einen cylinderförmigen Körper darstellt, die beiden Enden desselben entfernt, ihn der Länge nach aufschneidet und den Cylinder so weit erweicht, bis er sich in eine Tafel ausstrecken läßt. Man erhält dadurch sofort eine viereckige Tafel, von der kein Abfall entsteht, da sie nicht beschnitten zu werden braucht. Auf dem Continent ist diese Methode schon seit langer Zeit die allein übliche, in England wurde sie erst im Jahre 1832 durch Chance und Hartley eingeführt, welche sie in der Hütte von Bontemps bei Paris kennen gelernt hatten. Sie hatten anfangs große Schwierigkeiten zu überwinden; obgleich sie von dem französischen Fabrikanten und französischen Arbeitern unterstützt wurden, so vergingen doch fast sechs Jahre, ehe sie ein wirklich vollkommen gutes Product zu liefern im Stande waren. Die Ausbildung dieser Fabrikation verdankt England daher ausschließlich diesen beiden Männern, welche es verstanden, ihre bei der Mondglasfabrikation gesammelten Kenntnisse auf den neuen Industriezweig zu übertragen, und deren Gläser jetzt an Güte dem Erzeugniß jeder anderen Hütte gleichkommen.

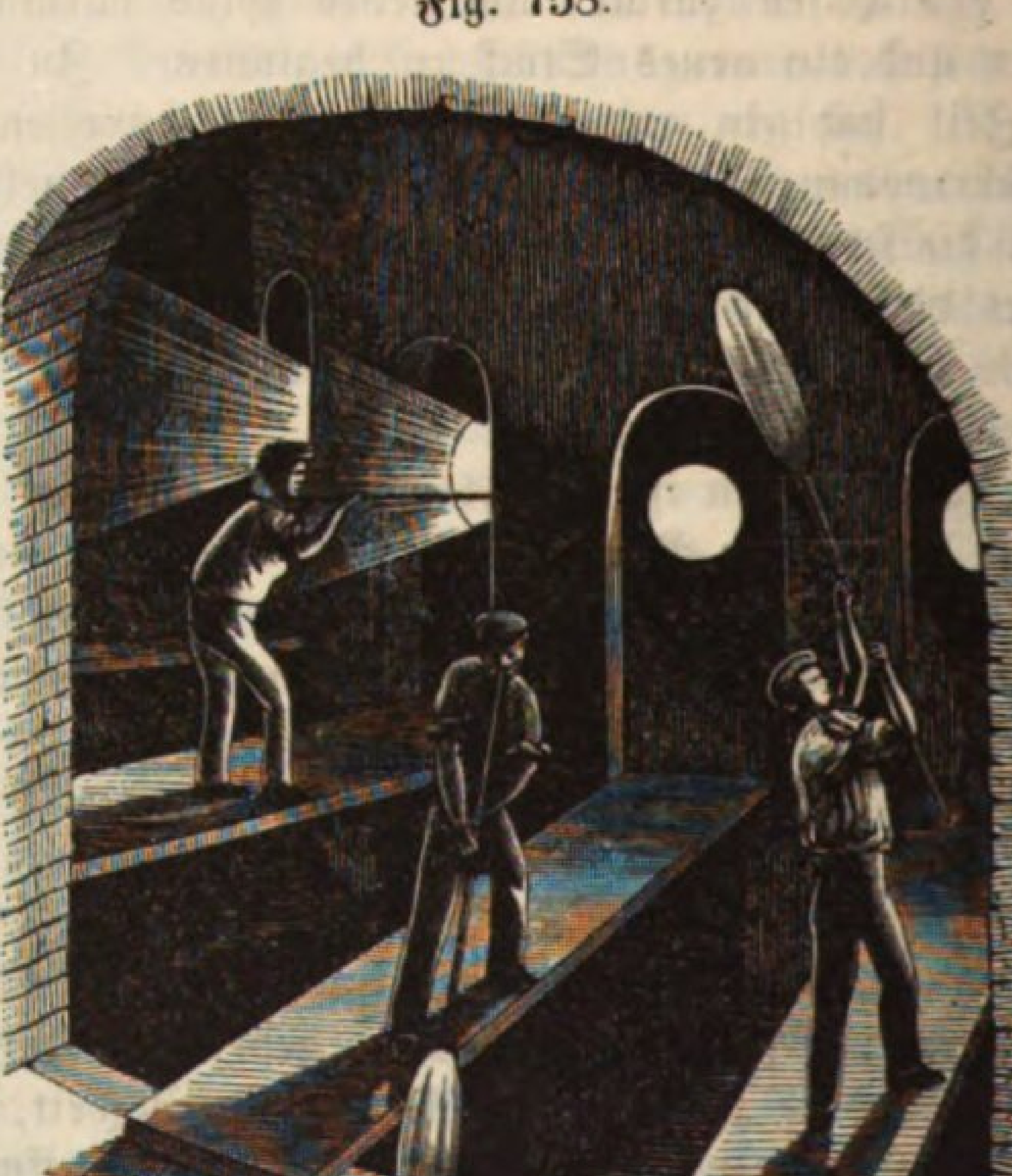
Die Darstellung der Glaswalzen beginnt wie die eines jeden anderen Gegenstandes damit, daß der Arbeiter die erforderliche Menge Glas an seiner Pfeife sammelt und sie mit einem Eisen schränkt, um sie von dem Ende der Pfeife mehr oder weniger zu entfernen und um ihr einen kurzen Hals zu geben, wie Fig. 757 zeigt.

Fig. 757.



Nach gelindem Aufblasen geht der Arbeiter mit seinem Stück zum Ofen, um dort über der Schwenkgrube, die häufig eine Tiefe von 10 Fuß erreicht, seine Aufgabe fortzusetzen. Er steht dabei auf einem schmalen Stege, von seinem Nachbar durch einen hinreichend großen Zwischenraum getrennt, damit sich beide frei bewegen können. Wir haben der Schwenkgrube schon früher bei der Construction der Oefen erwähnt. sie ist aber in Fig. 758 noch deutlicher gezeichnet. Nach

Fig. 758.



dem Anwärmen setzt der Bläser die Pfeife an den Mund, richtet sie unter fortwährender Rotation senkrecht über seinen Kopf und bläst langsam Luft ein. Der Glasklumpen würde sich in jeder anderen Richtung zur Ku-

gel ausdehnen, hier bewirkt aber das Gewicht des starken Bodens einen Gegendruck; in Folge dessen wird die Expansion vorzugsweise in der Richtung der dünneren Seitenwände geschehen. Diese dehnen sich rasch so weit aus, um dem künftigen Durchmesser der Walze zu entsprechen, der Glaskörper bekommt die Form Fig. 759.

Fig. 759.



Nach dem Anwärmen muß aus dem starken Boden der Cylinder geschaffen werden. Das Arbeitsstück wird daher unter fast ununterbrochenem Einblasen in verticaler Richtung geschwenkt. In diesem Stadium sind die Arbeiter in Fig. 758 gezeichnet. Anfangs findet nur eine geringe Verlängerung Statt, das Glas nähert sich mehr der Kugelform, wie durch die punktirte Linie in Fig. 760 angedeutet ist. Es kann diese aber nicht

Fig. 760.

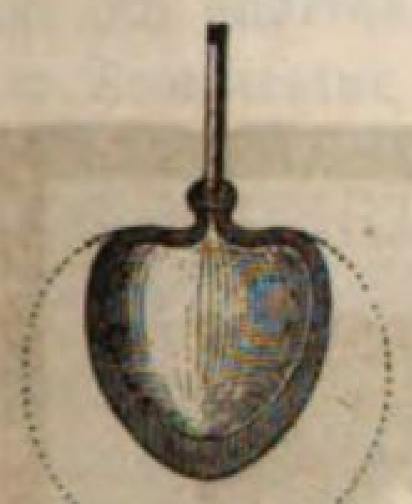


Fig. 761.



Fig. 762.



erreichen, einestheils weil das an der Pfeife befindliche Ende schon erstarrt ist, dann namentlich aber nicht wegen des starken kreisförmigen Schwenkens, wobei die Glastheilchen durch Centrifugalkraft vom Mittelpunkt des Kreises, welcher durch das Mundloch der Pfeife gebildet wird, immer weiter entfernt werden. Nach und nach geht die Ausdehnung in der Länge immer weiter, bis zuletzt das Maß des darzustellenden Cylinders erreicht ist. Das Glas hat dann die Form Fig. 761. Es ist also ein unten und oben geschlossener Hohlkörper, unten bedeutend enger als oben. Das Oeffnen und die Ausbildung der geraden cylinderförmigen Wände ist die nächste Operation. Bei dünnem Glase nähert der Arbeiter sich nun mit großer Vorsicht dem Ofen und führt die äußerste Spitze des Glases in denselben ein. Das Glas erweicht rasch, der Arbeiter bläst kräftig Luft ein, verschließt die Oeffnung der Pfeife sofort, die Luft wird durch die hohe Temperatur ausgedehnt, treibt die Spitze des Glases auf und zersprengt sie mit einem schwachen Knall. Die Ränder des Loches, durch welches die Luft sich ihren Ausweg gebahnt hat, werden mit der Scheere gerade geschnitten, wie Fig. 762 zeigt. Bei sehr starkem Glase würde durch dieses Oeffnen zu zu viel Material verloren gehen; um dieses zu vermeiden, bringt man etwas frisches Glas aus dem Hafen an die Spitze, also den dünnsten Theil der Walze, und breitet es möglichst gleichförmig darauf aus. Das schon erstarrte Glas wird dadurch so weit erweicht, daß es beim Einblasen leicht nachgiebt und gerade an der äußersten Spitze zerplatzt. Man erreicht dadurch den Vortheil, daß man nicht allein kein Glas verliert, sondern im Gegentheil Material hinzufügt und dadurch den unteren Theil der Seitenwände, der ohnehin leicht schwach ausfällt, noch bedeutend verstärkt. Es bleibt noch übrig, das untere Ende so zu erweitern, daß wirklich die Walzenform entsteht, daß der Cylinder also oben und unten gleichen Durchmesser hat. Dazu ist nochmaliges Anwärmen erforderlich und dieses trifft namentlich den spitzeren Theil. Sobald er hinreichend erweicht ist, legt der Arbeiter die Pfeife auf die Lehne seines Stuhles, läßt sie möglichst rasch umdrehen, die Centrifugalkraft tritt wieder ins Spiel und die Seiten dehnen sich aus, welches oft noch durch gelindes Andrücken mit der Zange befördert wird; nach wenigen Augenblicken ist die Walze fertig und hat die Gestalt Fig. 763.

Fig. 763.

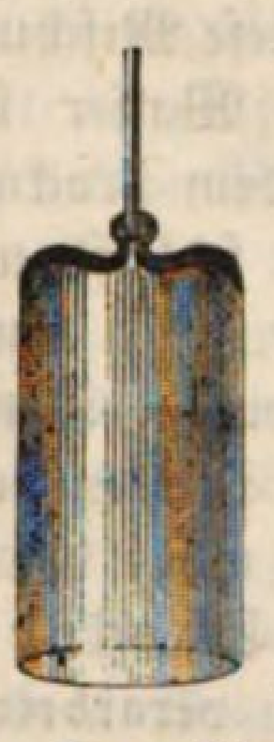


Fig. 764.

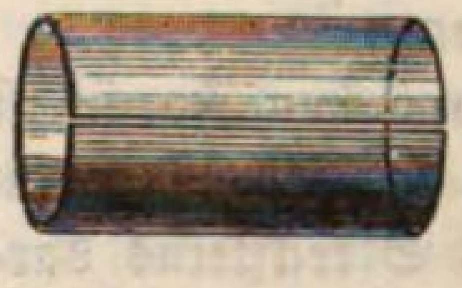


Der Cylinder ist noch an der Pfeife befestigt und ist oben verschlossen. Sobald er hinreichend fest geworden ist, legt man ihn auf den Stuhl, dreht ihn einige Male in einem rothglühenden, unten rund gebogenen Eisen, Fig. 764, und läßt nach Entfernung des Eisens einen Tropfen Wasser auf die erhitzte Linie fallen. Durch den plötzlichen Temperaturwechsel entsteht rund um den Cylinder ein Riß und der Arbeiter kann den oberen Theil, die Haube, mit der Pfeife wegnehmen. Der abgesprengte Cylinder wiegt kaum zwei Drittel der ursprünglich aus dem Hafen genommenen Masse, die Haube und der beim Oeffnen verlorene Theil beträgt fast die Hälfte des übrigen Gewichts.

Um den Cylinder in eine Platte verwandeln zu können, muß er nach seiner Länge aufgeschnitten werden. Ehe es geschieht, betrachtet man ihn genau und sucht für den Schnitt eine Stelle aus, die in möglichster Nähe eines Fehlers im Glase liegt. Solcher Fehler kommt dadurch an die äußerste Kante der Tafel, die man abschneidet, wenn der Fehler bedeutend ist, oder auch nicht berücksichtigt, wenn er nicht zu auffällig ist. Eine schlechte Stelle schadet an der Seite wenig, da der Glaser diese doch beim Zuschneiden der Scheibe entfernt; sie würde aber das Ganze verunzieren und unbrauchbar machen, wenn sie in der Mitte befindlich wäre.

Das Aufschneiden geschieht gewöhnlich wie das Absprengen der Haube mit einem glühenden Eisen. Der Schnitt wird aber weit schöner, regelmäßiger und gerader, wenn man statt des Eisens einen Diamant nimmt, der an einer langen Handhabe befestigt ist. Man legt in die Walze ein hölzernes Lineal und fährt mit dem Diamant daran entlang, wodurch der Cylinder einen geraden, scharfen Sprung bekommt — Fig. 765. Beim Aufschneiden hat man wohl darauf zu achten, nie die Stelle zu wählen, welche während des Absprengens der Haube auf dem Stuhl gelegen hat; diese ist ungleichmäßig gekühlt, sie verhält sich wie die Bologneser Flasche,

Fig. 765.



der Cylinder würde unfehlbar zertrümmert werden. Ein sorgfältiger Arbeiter wird auch nie eine Fehlstelle des Glases auf den Stuhl legen, weil man diese sonst beim Aufschneiden nicht berühren dürfte.

Nach dem Aufschneiden ist der Cylinder für den Strecker fertig, der, nachdem er ihn in der **Anwärmröhre** erhitzt hat, den Cylinder mit einem eisernen Haken ergreift und ihn auf die **Streckplatte** des **Streckofens** bringt. Diese Platte muß vollkommen eben und glatt sein, weil das weiche Glas alle Eindrücke derselben annehmen würde. Man stellt sie gewöhnlich aus Hafenmasse dar, indem man diese Mischung von feuerfestem Thon und Chamotte, mit Wasser befeuchtet, in eine eiserne Form schlägt, nach dem Trocknen die Oberfläche sorgfältig ebnet und glatt schleift und den Stein dann in dem Temperofen brennt. In England bildet man die Streckplatten aus einem Sandstein, der bei Godstone in der Grafschaft Surrey vorkommt. Besser als beide möchte sich aber wohl der in Baiern in großer Menge aufgefundene **Speckstein** dazu eignen, da dieser sich äußerst leicht verarbeiten läßt, eine hohe Politur annimmt und dabei vollkommen feuerfest und nach dem Brennen hinreichend hart ist. Der auf der Streckplatte oder dem Lager *B* Fig. 766 befindliche Cylinder erweicht sehr rasch und faltet sich auseinander, der Strecker unterstützt dieses, indem er mit einer hölzernen Stange *C* über das Glas *A* fährt.

Fig. 766.

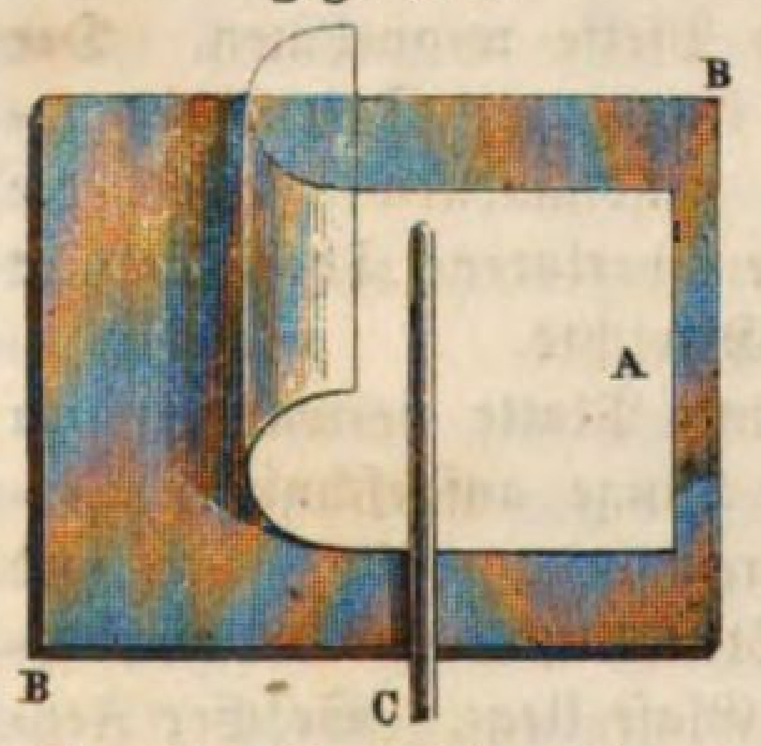
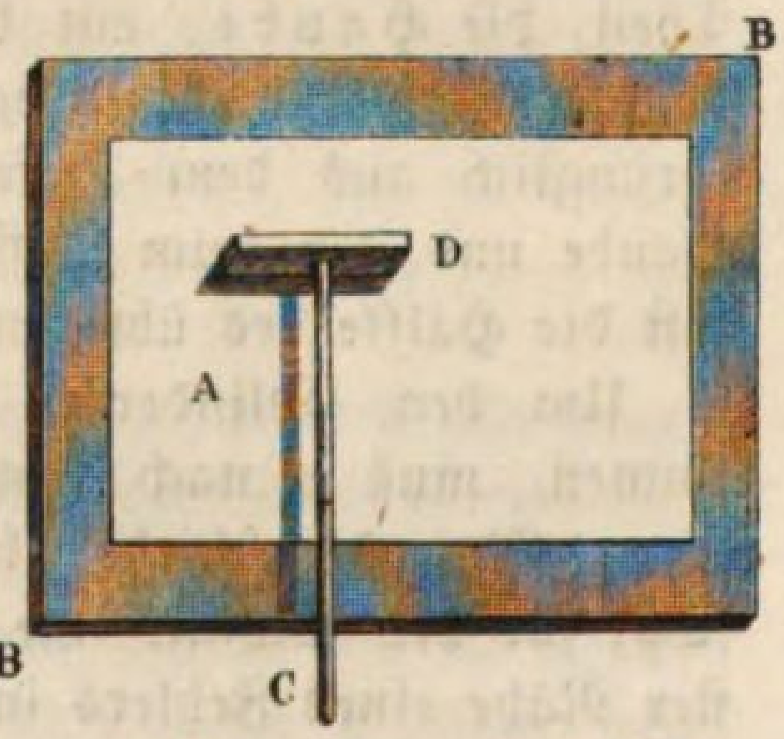


Fig. 767.

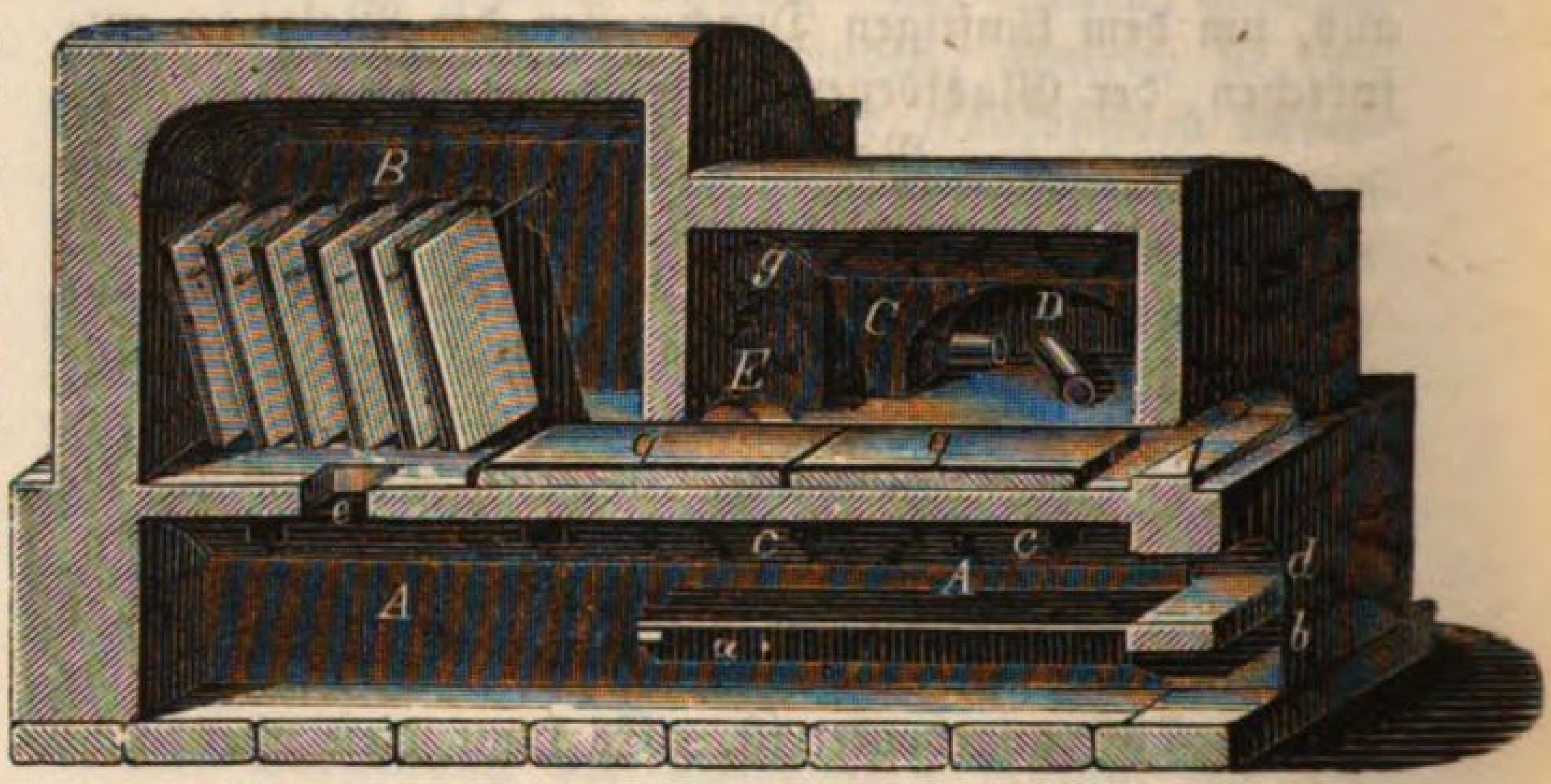


Die Scheibe wird aber dadurch nicht eben, sie behält viele Falten, die entfernt werden müssen. Der Strecker bringt dazu ein anderes Instrument in den Ofen — das **Polirholz** — ein eiserner Stab, *C* Fig. 767, an dem vorn ein Brett *D* befestigt ist. Dieses wird, um das Verbrennen zu vermeiden, vor dem jedesmaligen Gebrauch angefeuchtet. Durch mehr oder minder starkes Reiben mit dem Holz gleichen sich die Falten aus; viele Cylinder sind aber beim Blasen schon so verdorben, daß sie nur wenig verbessert werden können, trotzdem werden aber alle derselben Behandlung unterworfen, um dem Schaden, so viel es sich thun läßt, abzuhelfen. Von der Streckplatte schiebt man die Scheiben in einen kälteren Theil des Ofens, auf den **Kühlstein**; nach wenigen Minuten sind sie dort so weit erstarrt, daß sie im Kühlofen aufgerichtet werden können.

Der **Streckofen** in seiner gewöhnlichen Form ist in Fig. 768 im Verticaldurchschnitt, in Fig. 769 im Horizontaldurchschnitt in der Höhe des Strecksteins dargestellt.

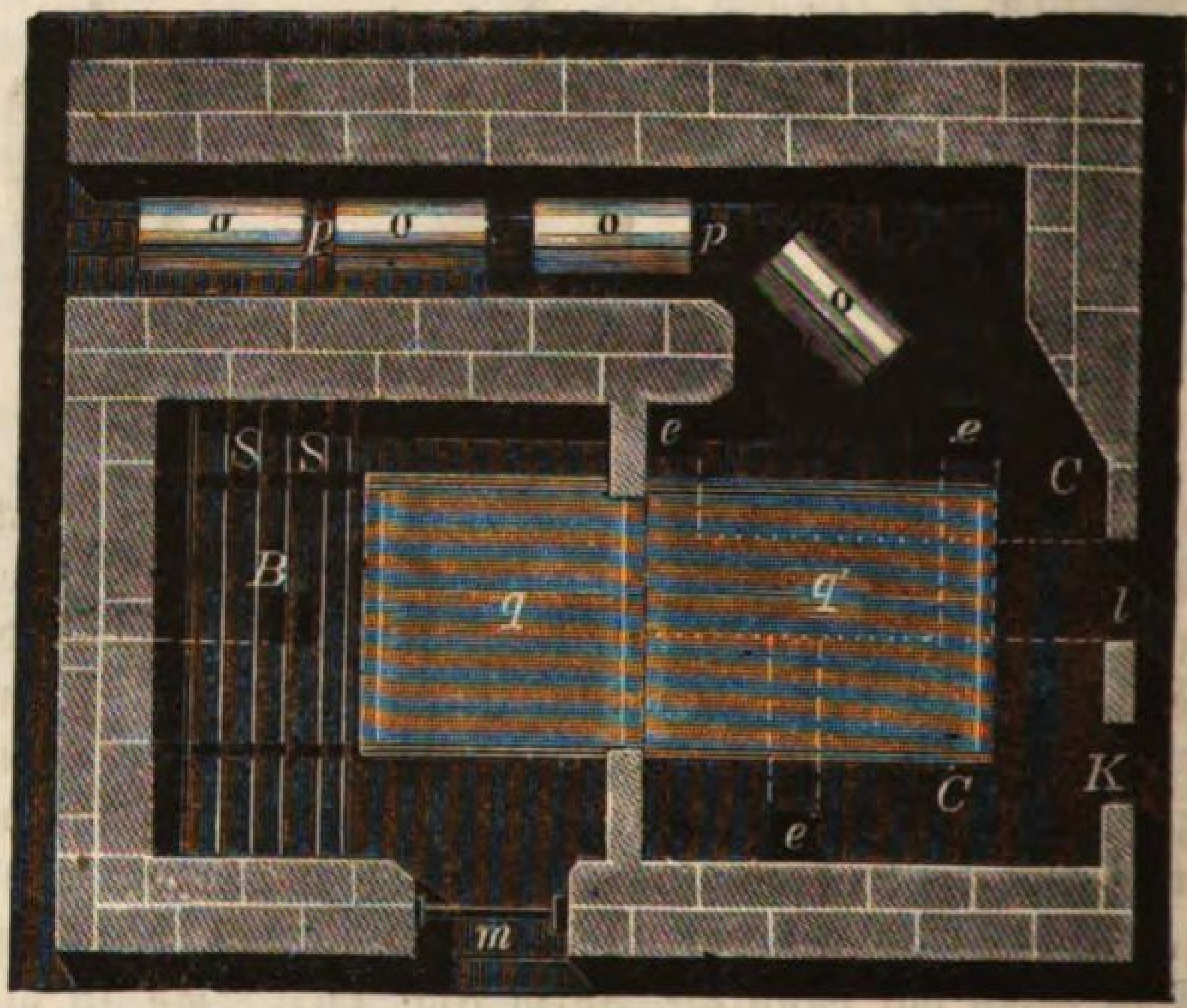
Er besteht aus vier Theilen: dem Feuerraum *A*, dem Kühlofen *B*, dem Streckofen *C* und der Anwärmröhre *D*. Im Feuerraum liegt der Rost *a*, unter diesem das Aschenloch *b*, darüber das Schürloch *d*, der

Fig. 768.



ganze Raum wird durch ein flaches Gewölbe *c* überspannt. In letzterem sind Oeffnungen eingebrochen,

Fig. 769.



die die Flammen in den Arbeitsraum leiten, sie sind mit *e* bezeichnet; drei davon münden in den Streckraum, eine in den Kühlraum und auch diese wird durch Darauflegen eines Steines verschlossen, sobald der Kühlofen seine erforderliche Temperatur erlangt hat. Häufig ändert man die Einrichtung des Feuerraumes insofern ab, als man ihn nicht unter der ganzen Sohle durchgehen läßt. Man zieht dann in der Richtung, wo in unserer Zeichnung die Roststäbe aufhören, eine Mauer. Die Hitze des auf dem Roste brennenden Feuers gelangt in diesem Falle nur in den Streckofen. Unter dem Kühlofen ist dann eine besondere Feuerung, die nur durch eine Oeffnung ihre Flamme in den Ofen sendet. Man hat dadurch die Regulirung der Temperatur mehr in seiner Gewalt. Der Heizraum unter dem Kühlofen wird nur zum Anfeuern gebraucht; er wird beim Beginn der Arbeit dicht verschlossen, indem man die Fugen der Thüren mit Thon verstreicht, um keine kalte Luft in den Ofen treten zu lassen, worin die zum Abkühlen erforderliche Wärme sich lange genug hält.

Aus dem Streckofen entweicht die Wärme durch die Anwärmröhre *D*. Diese ist in ihrem vorderen äußeren Theile so weit, daß nicht allein die weitesten Cylinder bequem darin Platz finden, ohne irgendwo die

Seiten zu berühren, sondern daß auch die heiße Luft frei circuliren und die Cylinder sowohl von innen, wie von außen umgeben kann. Die Weite der Röhre nimmt zu, je mehr sie sich dem Streckofen nähert, und ist bei ihrer Mündung in denselben am weitesten. In dem Rohre liegen zwei Schienen von vierkantigem Schmiedeeisen, deren Ecken aber sorgfam abgerundet sind, um ein Kratzen des Glases vollständig zu vermeiden. An dem äußeren Ende steht ein Arbeiter, der auf seiner Gabel die fertigen aufgeschnittenen Cylinder O einschiebt und sie auf die Schienen legt. Sobald der zweite Cylinder fertig ist, wird der zuerst eingeschobene vorwärts bewegt, um diesem Platz zu machen. Allmälig rückt der erste Cylinder bis zum Streckofen vor. Der Strecker reicht mit einem rechtwinklig gebogenen Eisen durch die Oeffnung l und legt ihn auf die Streckplatte q'; er ist in der Röhre so weit erwärmt, daß er nur mit der Streckstange berührt zu werden braucht, um sich auseinander zu legen. Die genaue Regulirung der Temperatur muß das Hauptaugenmerk des Streckers sein; denn wenn sie in der Röhre zu hoch wird, so können die Cylinder leicht zusammenfallen, ehe sie in den Ofen kommen, die kalten Cylinder können zerspringen. Ist die Temperatur aber nicht hoch genug, so muß der Cylinder länger auf der Streckplatte verweilen, wodurch Zeitverlust entsteht. Die richtige Temperatur liegt daher zwischen diesen Extremen, sie erweicht die Cylinder bei ihrem Eintritt in den Ofen, läßt ihnen aber Festigkeit genug, um erst nachzugeben, wenn sie an ihrem richtigen Platze sind.

Der Streckofen ist von dem Kühlofen durch eine Mauer getrennt, die unten in der Höhe der Sohle der beiden Oefen eine überwölbte Oeffnung E hat. Häufig ist oben eine zweite Oeffnung g, durch welche die Flamme in den Kühlofen tritt; diese kann aber füglich wegbleiben, da die Temperatur durch die Wärme, welche durch die Oeffnung der Sohle des Ofens eintritt, hinreichend hoch erhalten werden kann. Unmittelbar vor dem Streckstein liegt der Kühlstein q. Die fertig geglättete Scheibe wird darauf geschoben, erstarrt während der Zeit, wo der zweite Cylinder in eine Scheibe verwandelt wird, und wird dann durch den dritten Arbeiter von der Oeffnung m aus gegen die hintere Wand des Ofens gelehnt. Sie steht dabei aufrecht, die folgende Scheibe lehnt sich an sie an, und so fort, bis eine gewisse Anzahl, gewöhnlich 30 Stück, ein Pfeiler, neben einander stehen. Um den Druck gegen die erste Scheibe nicht zu sehr zu erhöhen, schiebt man dann durch eine Seitenöffnung des Kühlofens eine angewärmte Eisenstange ein, befestigt sie an der entgegengesetzten Seite und lehnt hieran die folgenden Scheiben. So folgt Pfeiler auf Pfeiler, bis der Ofen gefüllt ist. Gegen das Ende der Arbeit läßt man schon das Feuer ausgehen, weil der Ofen dann die erforderliche Temperatur behält; mit dem letzten Cylinder werden alle Oeffnungen verschlossen, sämmtliche Fugen verstrichen, der Ofen bleibt bis zum Erkalten in Ruhe.

Nach einiger Zeit öffnet man die Thür der Anwärmeröhre, dann die des Streckofens, dann die der Feuerung und zuletzt die des Kühlofens, um nur ganz allmälig kalte Luft eintreten zu lassen. Darauf steigt ein Arbeiter durch die Oeffnung m in den Kühlofen und holt Scheibe auf Scheibe heraus, bis der Ofen leer ist und die Arbeit von Neuem beginnt.

Die größte Schwierigkeit, von deren glücklicher Ueberwindung doch der Erfolg der ganzen Operation abhängt, beruht in der Ueberführung der noch weichen Scheiben von dem Streckstein auf den Kühlstein. Die Scheibe wird dabei verbogen oder geritzt, sie ist vielen Unglücksfällen ausgesetzt. Um diese zu vermeiden, sind zahlreiche Verbesserungen vorgeschlagen, die sich theils bewährt, theils als unpraktisch erwiesen haben. Es ist empfohlen worden, die weiche Scheibe zu ziehen, statt sie zu schieben; ein Anderer entfaltet die Cylinder auf solche Weise, daß die fertige Scheibe hängt, statt zu liegen, und unterwirft sie dann einem gelinden Druck, indem die eisernen Seitenwände des Streckofens durch Schrauben einander so weit genähert werden, bis sie die Scheibe berühren; nach Anderen wird die Scheibe mit dem Lager, vom Streckstein genommen, mit diesem in den Kühlofen gebracht, das erste Lager wird dann in dem Augenblick, wo das zweite Lager mit seiner Scheibe gehoben ist, unter diesem hinweg wieder auf seinen alten Platz gebracht. Alle diese Methoden sind mehr oder weniger unbrauchbar. Die Anwendung eines besonderen Lagers ist kostspielig, es erfordert einen Aufwand von durchschnittlich fünf Procent der producirten Glasmasse, weil die Lager rasch entglasen und dadurch nach einiger Zeit an der Oberfläche so rauh werden, daß jede ferner darauf gestreckte Scheibe ihren Glanz verlieren würde. Um beiden Uebelständen, der Verbiegung der Scheiben und dem Verlust der Lager, zu begegnen, führte Kirn*), dem die Glasfabrikation Deutschlands Vieles verdankt, eine einfache und gewiß äußerst zweckmäßige Vorkehrung ein. Er läßt die Scheibe auf dem Streckstein liegen und schiebt sie auf diesem in den Kühlofen. Um dieses erreichen zu können, müssen die Strecksteine sehr dünn sein; zwei derselben liegen, ohne sich zu berühren, in geringem Abstande über einander, während einer derselben im Kühlofen befindlich ist, wird auf dem anderen gestreckt; sobald die Scheibe auf diesem polirt ist, wird die mittlerweile erstarrte Platte im Kühlofen aufgerichtet, der eine Stein wird über den anderen hinweggeschoben, so daß beide ihre Plätze wechseln. Hinsichtlich der Anfertigung, des Trocknens und des Brennens dieser Steine verweisen wir auf die Originalabhandlung. Nach einem anderen Verfahren verbindet man den Streck- und Kühlofen und bringt in der Mitte derselben einen eisernen Zapfen ein, der in einem Loch in der Sohle ruht und um den beide Steine drehbar sind. Sobald dann die Scheibe gestreckt ist, läßt man die Steine eine halbe Umdrehung machen, wodurch der im Streckofen befindliche in den Kühlofen und der andere in den Streckofen versetzt wird. Um dieses auszuführen, ist aber nothwendiger Weise ein großer Raumaufwand und somit viel Brennmaterial erforderlich. Nach einem ähnlichen Princip ist ein anderer Ofen von Chance construirt, der sowohl das Strecken wie auch das Kühlen zu einer ununterbrochenen Operation macht, wobei die Oefen

*) Erdmann's Journ. für prakt. Chemie 2, 175.

stets auf ihrer richtigen Temperatur bleiben und nicht erkalten, bis sie unbrauchbar werden.

Fig. 770.

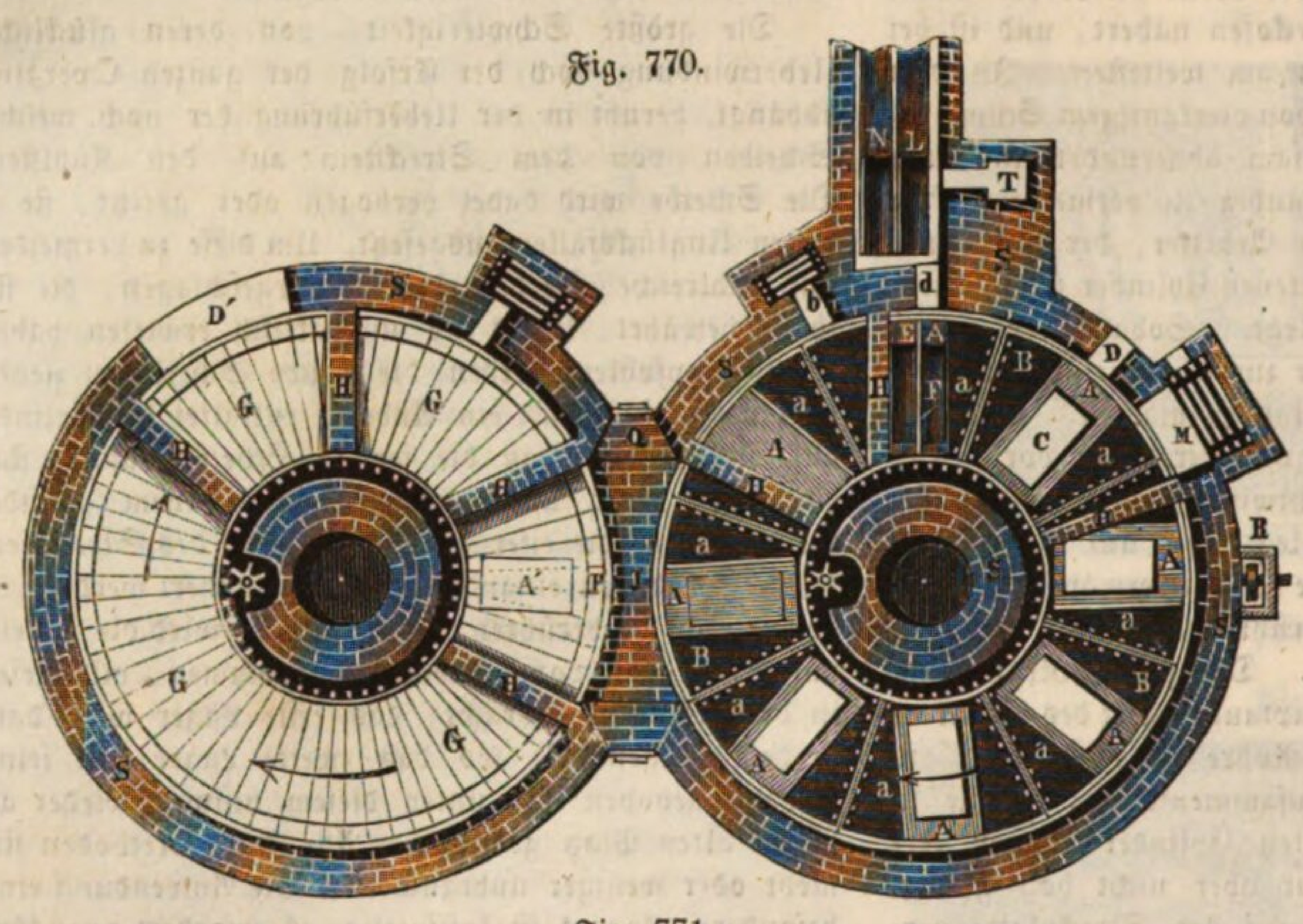
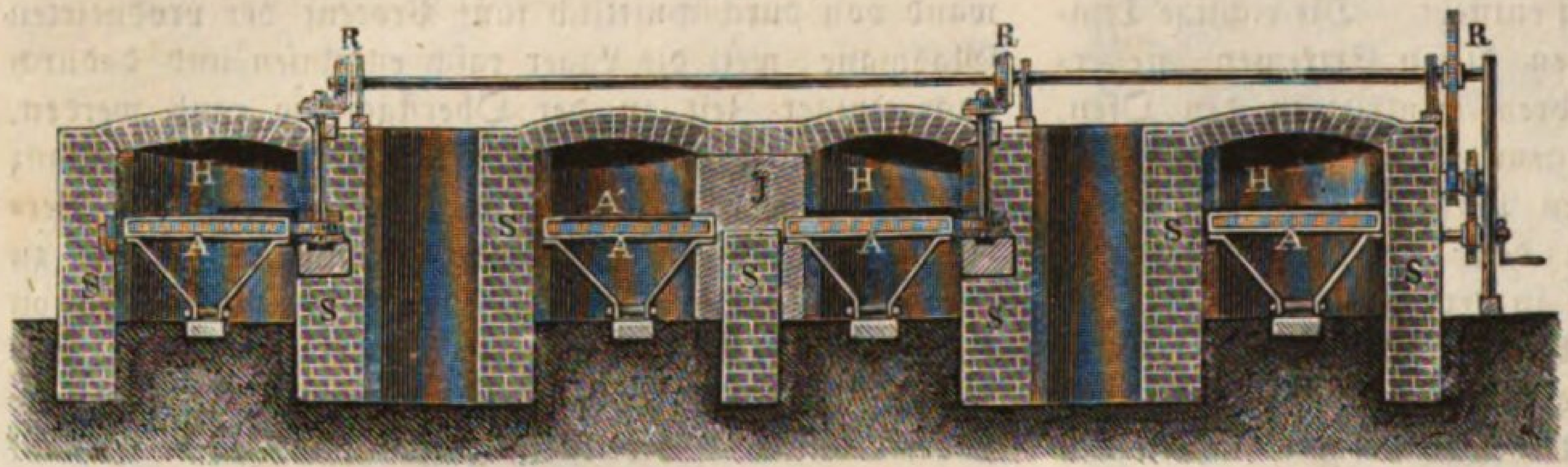


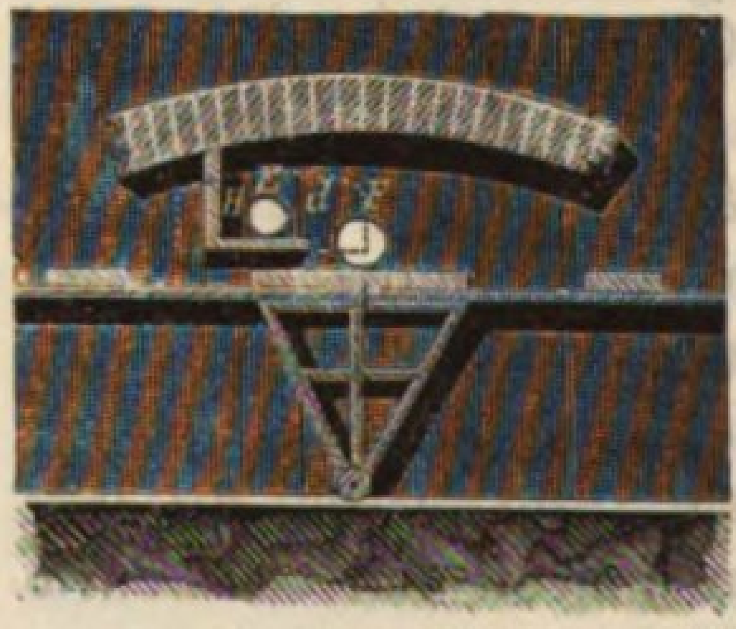
Fig. 771.



Die Einrichtung dieser Oefen ist in Fig. 770 im horizontalen Durchschnitt, in der Höhe der Strecksteine, und in Fig. 771 im verticalen Durchschnitt dargestellt. Der Streck- und der Kühlofen sind zwei kreisrunde Gebäude, die in der Mitte verbunden sind. Im Innern stellen sie zwei überwölbte Canäle dar, die durch die inneren und äußeren Mauern *SS* begrenzt werden. In jedem der beiden Canäle befindet sich ein gußeiserner Rahmen, der auf Rollen ruht und durch ein Räderwerk, welches außen mit der Triebstange *RR*, Fig. 771, in Verbindung steht, in Umdrehung versetzt werden kann. Auf dem Rahmen *B* im Streckofen liegen 8 Steine *a* mit ebenso vielen Lagern *A*, der Rahmen des Kühlofens ist mit Drähten, die vom Mittelpunkt ausgehen, überspannt, auf ihnen ruhen die fertigen Platten. Der Streckofen wird durch den Heerd *M* geheizt; bei *b* ist ein zweiter Feuerraum angebracht, um die während der Rotation erkalteten Steine und Lager wieder auf den richtigen Temperaturgrad zu bringen, ehe sie bei *F* ankommen. Wenn man sich der Kohks als Brennmaterial bedient, so ist ein Schornstein *T* erforderlich, der aber wegfallen kann, wenn man mit Holz heizt. In gewissen Zwischenräumen sind Scheidewände *H* construirt, ähnlich wie die Wand, welche den gewöhnlichen Streckofen vom Kühlraum trennt; sie bilden also flache Gewölbe, unter denen die Rahmen mit Steinen und Lagern passiren können, die aber sonst bis an das Gewölbe des Canals reichen und einestheils dazu dienen, eine zu rasche Ableitung der Wärme von den Stellen, wo man ihrer am meisten bedarf, anderentheils aber auch den Zutritt kalter Luft zu den heißen Stellen zu verhindern. Der Raum *J*, in welchen die Scheiben vom Streckofen in den Kühlofen gelangen, ist durch eine Gasflamme erleuchtet.

Der Ofen wird auf folgende Weise betrieben. Der Glascylinder wird zunächst in die Lage *N*, dann nach *L* gebracht, darauf führt man ihn durch die Oeffnung *d* in den Ofen und legt ihn auf den Stein *E*, der in horizontaler Richtung an der Scheidewand *H* etwas über dem Rahmen und dem Streckstein befestigt ist; sobald dann ein leeres Lager an diesem Orte ankommt, hebt man den Cylinder von *E* ab und legt ihn bei *F* auf das Lager. Dieser Theil des Ofens ist besonders in Fig. 772 gezeichnet. Der Rahmen *B* wird dann so viel weiter gedreht, bis der Cylinder bei *C*, der Arbeitsöffnung *D* gegenüber, ankommt, wo er auf gewöhnliche Weise gestreckt wird. Von *C* geht die Scheibe in der Richtung der Pfeile weiter, bis sie an das Verbindungsgewölbe *J* gelangt, woselbst sie in den Kühlofen übergeführt und in die Lage *A'* versetzt wird. Der Transport aus dem einen Ofen in den anderen wird durch einen Arbeiter bewerkstelligt, der sein Werkzeug durch die Oeffnung *Q* einführt. Die Scheibe wird allmälig weiter geführt und kommt zuletzt bei *D'* an, wo sie vollkommen gekühlt aus dem Ofen genommen wird. Jede Glasscheibe bleibt daher, nachdem sie gestreckt ist, so lange auf dem Lager, bis eine Anzahl anderer Scheiben derselben Operation unterworfen ist; ehe sie vom Lager abgenommen wird, ist sie nach und nach kälter geworden und hat Zeit gehabt, vollkommen zu erstarren. Eine besondere kleine Feuerung dient dazu, denjenigen Theil der Kühlplatte, der während der Umdrehung erkaltet ist, wieder zu erwärmen, ehe er bei *J* ankommt.

Fig. 772.



Einer der vollkommensten Strecköfen scheint uns der

von v. Poschinger*) zu sein, der die rotirende Sohle des Streckofens mit einem canalförmigen Kühlofen vereinigt. Die Cylinder werden ähnlich wie beim Chance'schen Ofen in einer Röhre vorgewärmt und auf eine Platte, welche höher als die Streckplatte liegt, abgesetzt, ähnlich wie in Fig. 773 gezeigt ist. Von dort kommt sie auf einen der vier Streckfsteine, welche auf einer kreisrunden, rotirenden Sohle befestigt sind, wird gestreckt und dann so viel weiter gedreht, bis sie in dem canalförmigen Kühlofen anlangt, wo sie dann von ihrem Lager abgenommen und auf einen Wagen gelegt wird. Dieser Kühlofen ist ganz ähnlich wie der oben beim Hohlglas beschriebene, auf einem Schienengleise laufen die Wagen, welche am einen Ende am Streckofen je mit einer Tafel belegt werden und am anderen Ende so weit erkaltet ankommen, daß die Tafel abgehoben werden kann.

Eine andere Verbesserung des Streckofens besteht darin, daß man das Feuer nicht unmittelbar in denselben treten läßt, sondern die Feuerzüge unter der Sohle, zwischen den Wänden und über dem Gewölbe her leitet. Der Ofen ist dann eine große Muffel, in die weder Asche noch Ruß gelangen kann und deren Heizung durch Steinkohlen zu betreiben ist, während man bei allen übrigen Oefen entweder Holz oder Kohks anwenden muß**).

Nach dem vollständigen Erkalten kommen die Scheiben ins Magazin, wo sie einer strengen Sichtung unterworfen werden. Da die Manipulationen des Bläsers in der Walzenglasfabrikation einfacher wie die des Mondglasfabrikanten sind, so ereignen sich beim Blasen weniger Fehler, der schwierige Proceß des Streckens gleicht, trotz aller Verbesserungen, diesen Vortheil aber wieder aus; die Art, auf welche eine Scheibe, die bei der einen Manipulation vollkommen gut gelungen war, durch die andere wieder verdorben wurde, ist manchmal höchst wunderbar. Am Tische des Sortirers stehend, fällt bisweilen das Auge auf eine Scheibe, über der ein böses Geschick gewaltet zu haben scheint; der Schmelzer, der Schöpfer, der Bläser, jeder hat sein Zeichen darauf zurückgelassen. Sie ist streifig, die Gasblasen, welche beim Mondglase runde Linien bilden, sind hier durch die Verlängerung des Cylinders langgezogen und bilden Streifen; sie ist steinig, durch Abbröcklung des Gewölbes verunziert; feine Glasfäden ziehen sich über die Oberfläche; sie hat einen weißen Anflug, ein Zeichen von eingetretener Entglasung; sie ist ungleichmäßig stark, an einigen Stellen dick, an anderen dünn. Eine andere Scheibe ist vom Bläser im schönsten Zustande abgeliefert, aber das Polirholz des Streckers zeichnet sie; auf das Lager fiel Staub und verunreinigte die Scheibe; kleine Theilchen der vorigen Scheibe blieben auf dem Lager zurück und hefteten sich an die nachfolgende; der Stein ritzte sie; sie wurde durch die Hitze des Streckofens entglast oder durch die des Kühlraums verbogen. Bei diesen vielen Uebelständen ist es natürlich, daß eine große Anzahl geringwerthiger Scheiben erzeugt wird, die wirklich guten müssen dadurch um das Dreifache höher bezahlt werden wie die geringeren, der Vortheil des Fabrikanten wird daher um so größer sein, je geschickter seine Arbeiter, je weniger Ausschuß er producirt.

Früher hatten die Scheiben gewöhnlich eine Länge von 36 Zoll und 20 Zoll Breite. Die gewöhnliche Größe ist jetzt 47 Zoll lang und 32 Zoll breit. Einzelne Cylinder erreichen wohl eine Länge von 77 Zoll, ihre Darstellung erfordert aber die Kräfte der ausgezeichnetsten Arbeiter, denn eine Tafel dieser Größe, die 21 Unzen pro Quadratfuß wiegt, erfordert zu ihrer Darstellung eine Glasmasse von 38 Pfund, die der Arbeiter vor seiner Pfeife blasen, schwenken und formen muß.

Die Größe der Tafeln giebt dem Walzenglase Vorzüge, die das Mondglas nie erreichen kann. Mit diesem Glase ist der Krystallpalast gedeckt. Die dazu dargestellten Cylinder lieferten Scheiben von 49 Zoll Länge und 30 Zoll Breite, die wieder in drei Theile geschnitten wurden, so daß die Scheiben 49 Zoll lang und 10 Zoll breit waren. Ueber dreihunderttausend Stück davon, die einen Flächenraum von mehr als einer Million Quadratfuß einnahmen und über achttausend Centner wogen, wurden in wenigen Wochen dargestellt, und zwar ohne den gewöhnlichen Betrieb des Geschäfts der Fabrikanten zu unterbrechen — eine kolossale Arbeit, die wohl nie in so kurzer Zeit ausgeführt worden ist.

Das Cylinderglas hat aber ebensowohl seine Nachtheile, wie groß auch seine sonstigen Vortheile sind. Es fehlt der hohe Glanz, der das Mondglas so sehr auszeichnet. Es finden sich auch häufig wellenförmige Erhöhungen und Vertiefungen darauf, deren Ursprung wohl im Streckofen zu suchen ist. Denn beim Auseinanderlegen des Cylinders muß die innere Oberfläche sich ausdehnen, die äußere sich zusammenziehen in dem Maße, wie die gebogene in die flache Form übergeht. Geschähe diese Expansion und Contraction ganz gleichmäßig, so würde man eine vollkommen ebene Tafel erzielen; da ein Theil des Glases aber stets leichter nachgiebt wie der andere, so erlangt man nur schwierig völlig geradlinige Platten. Es ist aber auch möglich, daß die Wellenbildung beim Blasen entsteht und durch die doppelte Bewegung der Glastheilchen hervorgerufen wird, da die eine Bewegung beim Blasen der Cylinder nach der Achse desselben, die andere in rechten Winkeln zu der Achse stattfindet.

Die feinsten Sorten der Scheiben erhalten jetzt gewöhnlich noch eine Politur, indem man ihre äußere Oberfläche durch Anschleifen vollkommen ebnet. Es geschieht, indem man eine fertige Scheibe auf eine horizontale Fläche legt, die mit feuchtem weichem Leder überspannt ist; in einigem Abstande darüber befindet sich ein ähnliches Gestell, welches an der der unteren Glasscheibe gegenüberliegenden Seite ebenfalls mit Leder überspannt ist. Die zweite Scheibe wird gegen dieses Leder gedrückt, durch den Luftdruck werden beide festge-

*) Polytechn. Centralbl. 1857, 394; Stein, Glasfabrikation 160.

**) Fernere Nachweise über die Construction dieser Oefen finden sich: Descript. brev. d'inv. 22, 363; 46, 214; 48, 377; 56, 204; Mechanic's Mag. 18, 310; 26, 278; Repert. pat. invent. 8, 358; 9, 268; Dingler's polytechn. Journ. 42, 348; 74, 300; 89, 371; 93, 134; 103, 95; 106, 28; 110, 336; 124, 113; 143, 117.

halten und können nicht leicht verschoben werden. Beide Scheiben werden sich so weit genähert, daß sie sich gerade berühren, nachdem auf die untere eine Schicht sehr feiner Sand und Wasser gegeben ist. Durch einen dem Zweck entsprechenden Mechanismus werden beiden Scheiben in eine drehende und zugleich schiebende Bewegung versetzt, wodurch sie sich nach wenig Augenblicken gegenseitig abschleifen. Man entfernt dann den Sand, ersetzt ihn durch feineren, hierauf durch Tripel und endlich durch Polirroth. Auf einer Seite sind diese Scheiben bald vollkommen spiegelnd, sie werden darauf umgelegt, damit die beiden anderen Seiten sich auch abschleifen. Diese Methode der Befestigung der Glasscheiben an Lederplatten und die zu dem Apparate gehörige Maschinerie wurde von Chance eingeführt. Durch die so möglich gewordene rasche Arbeit und massenweise Production hat das Schleifen der geblasenen Scheiben einen großen Aufschwung genommen. Vor wenig Jahrzehnten waren die geschliffenen Gläser so theuer, daß man sie nur in Luxusgebäuden fand; durch die Verbesserung der Manipulationen und Apparate sind sie jetzt aber fast Jedem zugänglich geworden.

Die nach den vier Kanten zu gebogenen, schwach gewölbten Scheiben, welche bisweilen angewendet werden, stellt man dar, indem man die fertigen Scheiben auf eine nach der Wölbung geformte Eisenplatte legt, sie hierauf in den Ofen schiebt und sie, nachdem sie die richtige Form erlangt haben, nochmals kühlt.

Spiegelglas. Die Darstellung der Scheiben zu den Spiegeln geschieht auf zwei verschiedene Weisen. Sie werden entweder geblasen, dieses ist die ältere Methode und weicht kaum von der Fabrikation des Tafelglases ab, mit der Ausnahme, daß man die Scheiben etwas stärker macht. Nach der neueren Methode, die jetzt die ältere immer mehr verdrängt, werden die Scheiben gegossen. Man ist dabei nicht so abhängig von der Geschicklichkeit des Arbeiters, man kann Scheiben von ganz beliebiger Größe darstellen.

Die bedeutende Größe, bis zu welcher man die Scheiben jetzt bringt, erfordert eine entsprechende Stärke des Glases, es ist daher um so mehr Bedürfniß, eine möglichst reine und namentlich eisenfreie Mischung anzuwenden. Bei der Auswahl der Materialien muß man vorsichtiger wie bei fast allen vorher beschriebenen Glassorten sein, weil die geringste Färbung höchst auffallend wäre. Durch die Metallbelegung an der hinteren Seite der Spiegel ist eine grüne Farbe zwar auf den ersten Blick nicht so sichtbar, sie erscheint aber sofort, wenn man irgend einen weißen Gegenstand, ein Stück Papier u. dgl. sich spiegeln läßt, das Bild desselben hat bei grünem Glase eine grüne Farbe.

Die Materialien, welche man gewöhnlich anwendet, sind: reiner Sand, Kalk und Soda. Potasche wird wenig zum gegossenen Spiegelglase gebraucht, weil sie die Schmelzbarkeit der Masse zu sehr erschweren würde; es wäre aber gewiß vortheilhaft, wie es auch von einzelnen Fabrikanten geschieht, wenigstens einen Theil der Soda durch Potasche zu ersetzen, um die grüne Farbe, die stets durch die Natrongläser herbeigeführt wird, so viel wie möglich zu verringern. Der leichteren Schmelzbarkeit wegen wird auch der Kalkgehalt, so weit es thunlich ist, verringert, wie aus den auf S. 1289 zusammengestellten Analysen zu ersehen ist. Die Menge des Kalkes darf aber nicht zu sehr verringert werden, weil das Glas sonst zu hygroskopisch würde; ein solches fehlerhaftes Glas läuft an der Luft an, es wird blind, weil sich an der Oberfläche Auswitterungen von löslichen Salzen bilden. Faraday erkannte auf einem solchen Glase mittelst des Mikroskops kleine Krystalle von Salpeter.

Folgende Glassätze werden in verschiedenen Fabriken angewendet:

	Zu St. Gobain. Dumas.	Zu St. Gobain. Knapp.	Zu Bastenarre.
Sand	100	100	100
Soda	33	35	60
Zerfallener Kalk	14	5	—
Kohlensaurer Kalk	—	—	13
Glasbrocken	100	100	100
Braunstein	—	—	1
Smalte	—	—	½

In einer englischen Fabrik verarbeitet man folgenden Satz:

Gewaschener und getrockneter Sand	720
Soda mit 70 Proc. kohlensaurem Natron	450
Gesiebtes Kalkhydrat	80
Salpeter	25
Glasscherben	425

Diese Mischung liefert einen Hafen geschmolzenen Glases mit einem Inhalte von ungefähr 1200 Pfund.

In neuerer Zeit hat man auch das Glaubersalz zur Spiegelglasfabrikation angewendet. Für feine Gläser ist aber der Eisengehalt des von den chemischen Fabriken gelieferten rohen Glaubersalzes ein großer Nachtheil, indem sie zu sehr gefärbt werden würden. Durch eine einfache Raffination läßt sich das Eisenoxyd aber leicht entfernen, so daß man ein vollständig eisenfreies Glaubersalz erhält. In Stolberg wird nach Mittheilungen von Jaeckel*) das rohe Glaubersalz in heißem Wasser gelöst, mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wodurch alles Eisenoxyd gefällt wird. Die geklärte Lauge wird dann eingekocht, wobei das Glaubersalz als Krystallmehl niederfällt. Dieses Mehl braucht nur noch calcinirt zu werden.

Bei der Anwendung des Glaubersalzes ist ein Zusatz von Kohle unbedingt erforderlich, um die Schwefelsäure zu zerstören, wie oben S. 1306 auseinandergesetzt ist. Einen etwaigen Ueberschuß von Kohle verbrennt man in dem Glase selbst, indem man nach erfolgter Schmelzung ein Stück weißen Arsenik bis auf den Boden des Hafens niederstößt. Die arsenige Säure verflüchtigt sich, giebt, während sie in Dampfform durch das geschmolzene Glas geht, ihren Sauerstoff an die Kohle ab, so daß Kohlensäure und metallisches Arsen verdampfen.

*) Polytechn. Journ. 161, 109.

Der in Stolberg angewendete Glassatz besteht aus:

Sand	100
Kalkstein	39
Glaubersalz	39
Holzkohle	2,5
Arsenik	0,4

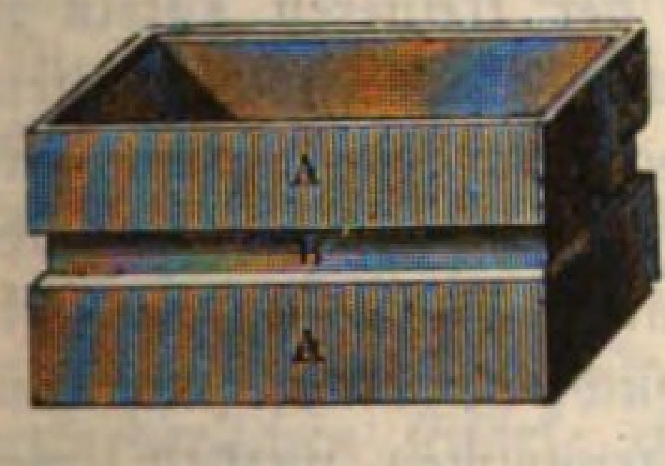
In neueren französischen Fabriken verarbeitet man folgenden Glassatz:

Sand	100
Kreide	24
Soda	33
oder	
Glaubersalz ...	38 und Kohkspulver.. 2,5—2,75
Arsenik	1—2

Zur Schmelzung dient der S. 1328 u. flg. beschriebene und dargestellte Ofen, dessen Construction aber vielfach abgeändert wird. In einzelnen Gießereien hat man runde, in anderen ovale Oefen, einige Fabrikanten feuern mit Holz, andere mit Steinkohlen; die große Gießerei zu St. Hellens in Lancashire hat mit Vortheil die Siemens'schen Regeneratorenöfen eingeführt. Die Auswahl des Brennmaterials richtet sich nach der Localität, den Preisen u. s. w. Der beschriebene Ofen ist nach französischer Construction auf Holzbetrieb, in England verwendet man allgemein Steinkohlen.

Die Schmelzung unterscheidet sich insofern von der früher beschriebenen, als das Glas nicht in demselben Hafen, in welchem es geschmolzen ist, vollständig geläutert wird. Nachdem die Masse flüssig geworden ist, rührt man sie zur besseren Vermischung kräftig um, läßt sie dann eine Weile in Ruhe, schöpft die Galle ab und nimmt von Zeit zu Zeit Proben, um den Stand der Gasentwicklung zu beobachten. Gewöhnlich nach 16 bis 18 Stunden ist diese auf ein Minimum gesunken, die Arbeiter schöpfen dann das Glas mit kupfernen Löffeln in die neben dem Hafen stehende Wanne, worin es wenigstens noch eben so lange Zeit verbleibt, um die Läuterung zu beendigen. Die Gußwanne ist in Fig. 773 dargestellt. Sie ist ein viereckiger Hafen, in welchen in der Mitte bei B eine Rinne gearbeitet ist, in welche die Zange zum Transportiren der Wanne eingreift.

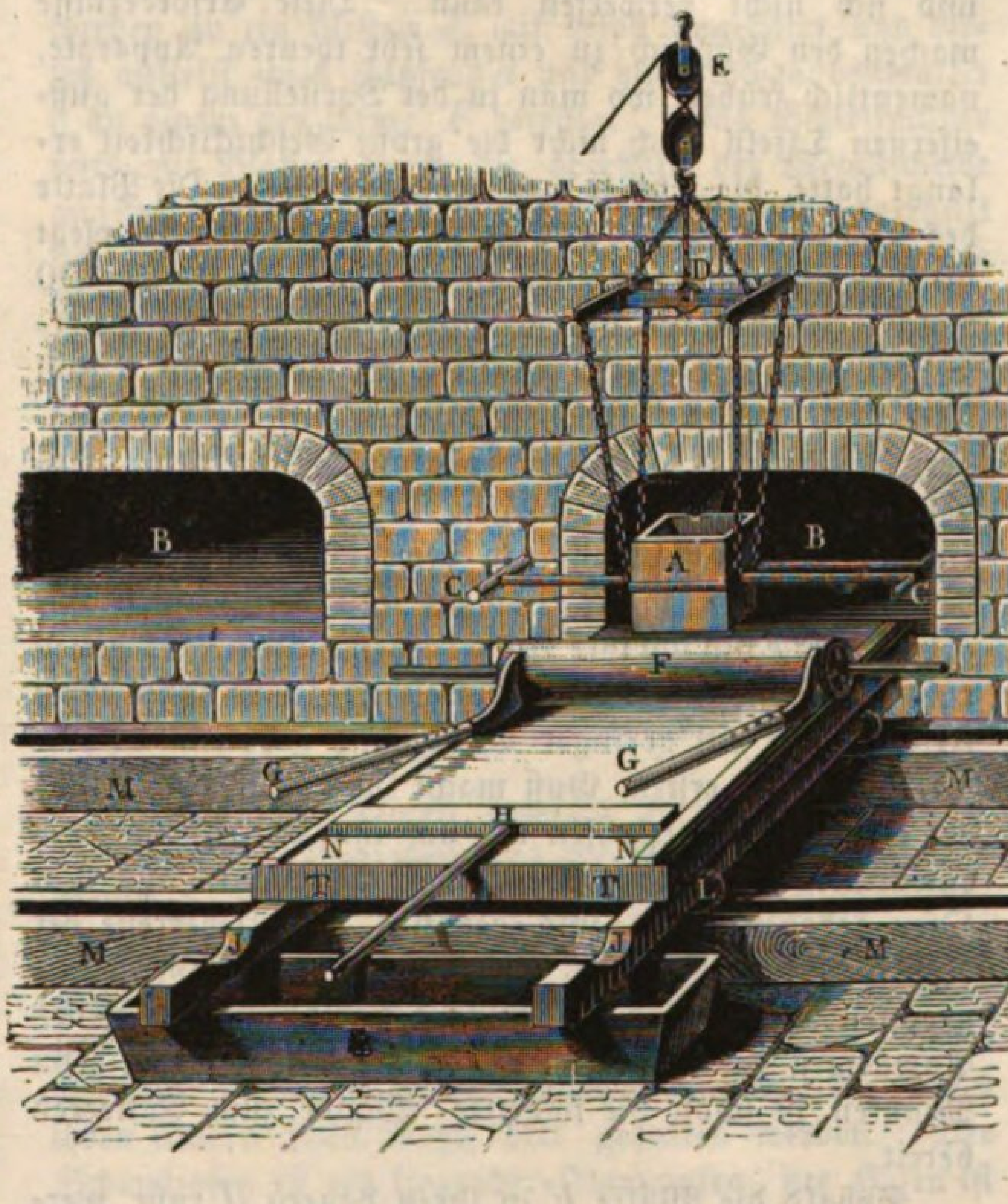
Fig. 773.



Die Größe der Wanne richtet sich nach der Größe der zu gießenden Scheibe; sie ist gewöhnlich ein Drittel so groß wie der Hafen und hält genau so viel Glas, als zum Guß einer Scheibe erforderlich ist. Neue Wannen werden bei ihrer ersten Anwendung ebenso wie die Häfen mit Glas ausgesäumt, dieses wird überall auf die in vollster Gluth stehenden Wände vertheilt und der Ueberschuß durch Auskratzen entfernt. So kommen sie in den Schmelzofen; nachdem die Glasmasse vollständig in die Poren eingedrungen ist und die Wanne die höchste Temperatur erlangt hat, beginnt die Ueberschöpfung aus dem Hafen. Die entleerten Wannen werden, ehe sie in den Ofen zurückgebracht werden, von dem noch darin befindlichen Glase befreit und dieses in Wasser abgeschreckt, um bei einer späteren Mischung wieder verwerthet zu werden. Die Löffel werden sobald sie zu heiß werden und nach jedesmaligem Gebrauch ebenfalls in Wasser gelegt, um die Oxydation und das Verbrennen des Kupfers zu verhüten.

In der Wanne verbleibt das Glas so lange, bis es vollständig geläutert ist, bis sich also keine Gasblasen mehr zeigen, wenn eine Probe herausgenommen und zu einer dickwandigen Flasche aufgeblasen wird, und bis es die richtige Consistenz angenommen hat. Wenn dieses eingetreten ist, wird die Seitenthür (F in Fig. 741) geöffnet und von einem Arbeiter ein Brecheisen unter die Wanne geschoben, um sie von der Bank abzulösen, da sie stets durch übergeflossenes Glas mehr oder weniger fest darauf angeschmolzen ist. Zwei andere Arbeiter legen dann eine Zange in die Vertiefung der Seiten der Wanne und ziehen sie so auf einen unmittelbar vor dem Ofen stehenden Wagen, der auf Schienen ruht und auf diesen bis zum Gußtisch gefahren wird. Hier angelangt, legt man eine andere Zange C, Fig. 774, um die Wanne, befestigt diese durch das Hängewerk D an den Rollen E, welche an einem beweglichen Krahne hängen, und lüftet damit die Wanne in die Höhe, entfernt den Wagen und reinigt die Wanne

Fig. 774.



äußerlich von allem Staub und Asche. Sobald dies geschehen, wird der Krahn so gedreht, daß die Wanne am oberen Ende des Gußtisches T an der Mündung des Kühlofens B hängt, worauf sie, durch Drehung der Zangen C umgekippt, ihren Inhalt über die Tafel ergießt. Die kupferne schwere Walze F liegt am Ende der Tafel und verhindert das Glas, von dieser herab in den Kühlofen zu fließen. In dem Maße, wie die Wanne entleert wird, setzt man die Walze, welche auf zwei Schienen NN ruht, in Bewegung; sie breitet das

Glas gleichförmig über die ganze Breite der Platte bis zu der Begrenzung durch die Schienen aus und schiebt den Rest vor sich her. Um zu verhüten, daß dieser an den Seiten über die Schienen trete, und um zu bewirken, daß die Seiten auch wirklich die richtige Stärke bekommen, halten zwei Arbeiter jeder eins von den kupfernen Blättern GG so gegen die Walze, daß das geschmolzene Glas sich unmittelbar vor der Walze aufstaut und den ganzen Raum zwischen der Gußplatte, der Walze und den Schienen ausfüllt. Unmittelbar vor der glühenden Glasmasse, ohne diese aber zu berühren, zieht ein Arbeiter das mit Tuch bekleidete Brett H, um damit jedes Stäubchen fortzunehmen. Gewöhnlich ist die Quantität des Glases in der Wanne so regulirt, daß gerade genug für die Platte vorhanden ist, sollte etwas zu viel darin sein, so fließt dieses von dem Gußtisch in den mit Wasser gefüllten Trog K. Die Walze F wird, nachdem die Platte fertig ist, in die Ausschnitte J niedergelegt.

Der Gußtisch besteht im Wesentlichen aus der Platte T, die auf Lagern LM ruht. Er muß größer als die äußersten Dimensionen der darzustellenden Platten sein, er muß stark genug sein, daß das Metall durch die ungleiche Erwärmung während des Gießens nicht springen und sich nicht verwerfen kann. Diese Erfordernisse machen den Gußtisch zu einem sehr theuren Apparate, namentlich früher, wo man in der Darstellung der gußeisernen Tafeln noch nicht die große Geschicklichkeit erlangt hatte, die jetzt so weit ausgebildet ist. Die Platte des Tisches zu St. Gobain ist von Bronze, sie wiegt 50,000 Pfd. und hat einen Werth von mehr als 25,000 Thlr. In England und in allen neuen Gießereien verwendet man jetzt eiserne Platten, die wenigstens 6 Zoll stark sind. Man legt sie auch selten auf ein festes Lager, sondern wie in unserer Zeichnung auf einen Eisenbahnwagen, der, auf Gleisen M ruhend, leicht von einem Kühlofen zum anderen bewegt werden kann. In dem oberen Gestell des Wagens sind drei Kugeln angebracht, die sich um ihre Achse drehen können, auf diesen ruht die Gußplatte, ihrer Ausdehnung wird daher durch Friction nur ein geringer Widerstand geboten.

Vor dem ersten Guß macht man auf dem Tische ein Feuer mit Holzkohlen an, um ihn hinreichend vorzuwärmen, man entfernt es, sobald die Wanne aus dem Ofen gehoben wird, und beseitigt jede Ueberreste der Kohlen und Asche durch Abwischen, ehe das Glas aufgegossen wird. Für den folgenden Guß ist kein neues Anwärmen der Platte erforderlich, denn in kaum zehn Minuten ist schon die folgende Wanne zum Entleeren bereit.

Sobald die Walze F in ihren Lagern J ruht, werden die Schienen N fortgenommen und der dem Kühlofen gegenüberliegende Theil der Platte etwas umgebogen, um einen Wulst zu bilden, gegen den nach wenigen Minuten die Arbeiter ihre Haken stemmen und die Scheibe von dem Tisch in den in gleicher Ebene liegenden, mit Sand bedeckten Kühlofen B schieben.

Die Glasplatten erreichen jetzt häufig eine Länge von 18 Fuß und eine Breite von 10 Fuß, es können daher nicht viele davon in einem Kühlofen liegen. Gewöhnlich legt man zwei vor einander und drei neben einander, so daß der Ofen im Ganzen sechs Stück hält; er hat drei Oeffnungen zum Einführen der Scheiben. Die Feuerungen liegen zu beiden Seiten und erwärmen den Ofen bis zum Dunkelrothglühen. Mit dem Einbringen der letzten Scheibe wird die letzte Oeffnung verschlossen und Feuerthüren und Aschenlöcher vermauert. Der Ofen bleibt so sechs bis zehn Tage lang stehen und ist dann so weit abgekühlt, daß man die Hand auf die Scheiben legen kann. Mit Vorsicht wird darauf eine Oeffnung nach der anderen frei gemacht und die Scheiben herausgenommen. Wegen dieser langen zur Abkühlung erforderlichen Zeit muß natürlich eine hinreichende Anzahl von Oefen vorhanden sein. In der großen Gießerei zu Ravenhead liegen sie zu beiden Seiten der 250 Fuß langen Halle, sie haben daher zusammen 500 Fuß Breite (wenn man von dem durch die Zwischenwände absorbirten Raum abstrahirt) und halten, da je zwei Reihen von Scheiben in ihnen liegen, 1000 Fuß Scheibenbreite. Die Besichtigung dieser großartigen, unter ausgezeichneter Leitung stehenden Fabrik gehört zu den interessantesten Erinnerungen, die man auf Reisen durch englische Fabrikdistricte sammeln kann.

In neuerer Zeit sind die Kühlöfen so weit verbessert worden, daß nunmehr nur noch vier Tage zum Kühlen erforderlich sind. Versuche, mehrere Scheiben übereinandergelegt auf einmal zu kühlen, erwiesen sich als durchaus unpraktisch und sind wieder aufgegeben worden.

Wenn die Platten aus dem Kühlofen genommen werden, müssen sie beschnitten, geschliffen und polirt werden. Je nach ihrer Größe haben sie verschiedene Stärke, die wohl im Minimum $\frac{1}{2}$, im Maximum $\frac{5}{4}$ Zoll beträgt, ihre Oberflächen sind nicht glatt, die Seite, welche auf dem Sande ruhte, ist durch angeklebten Sand rauh, auf der oberen Seite ist die Platte glatter, aber doch nicht eben. Zuerst werden die großen Scheiben zerschnitten, um sie in die verkäuflichen Größen zu bringen, sie werden aber vorher genau untersucht, um jede Fehlstelle an die Kanten der kleineren Tafeln zu bringen und um solche, die sich als fehlerfrei beweisen, für große Scheiben zu reserviren. Die Tafeln sind wegen ihrer rauhen Oberfläche nur unvollkommen durchsichtig, die Fehler im Glase können sich leicht der Beobachtung entziehen, die Untersuchung muß daher mit um so größerer Sorgfalt vorgenommen werden, weil nach dem Schleifen und Poliren jeder Mangel um so deutlicher hervortreten würde. Das Glas wird mittelst eines Diamants zerschnitten, man zieht damit an einem Lineale eine gerade Linie über das Glas und klopft mit einem kleinen Hammer gegen die andere Seite, dem Einschnitte gegenüber. Beide Stücke trennen sich dann leicht von einander, sie haben aber noch scharfe Kanten, die mit einer Zange oder Feile fortgenommen werden, um keine Verletzung der Arbeiter bei der folgenden Behandlung zu verursachen.

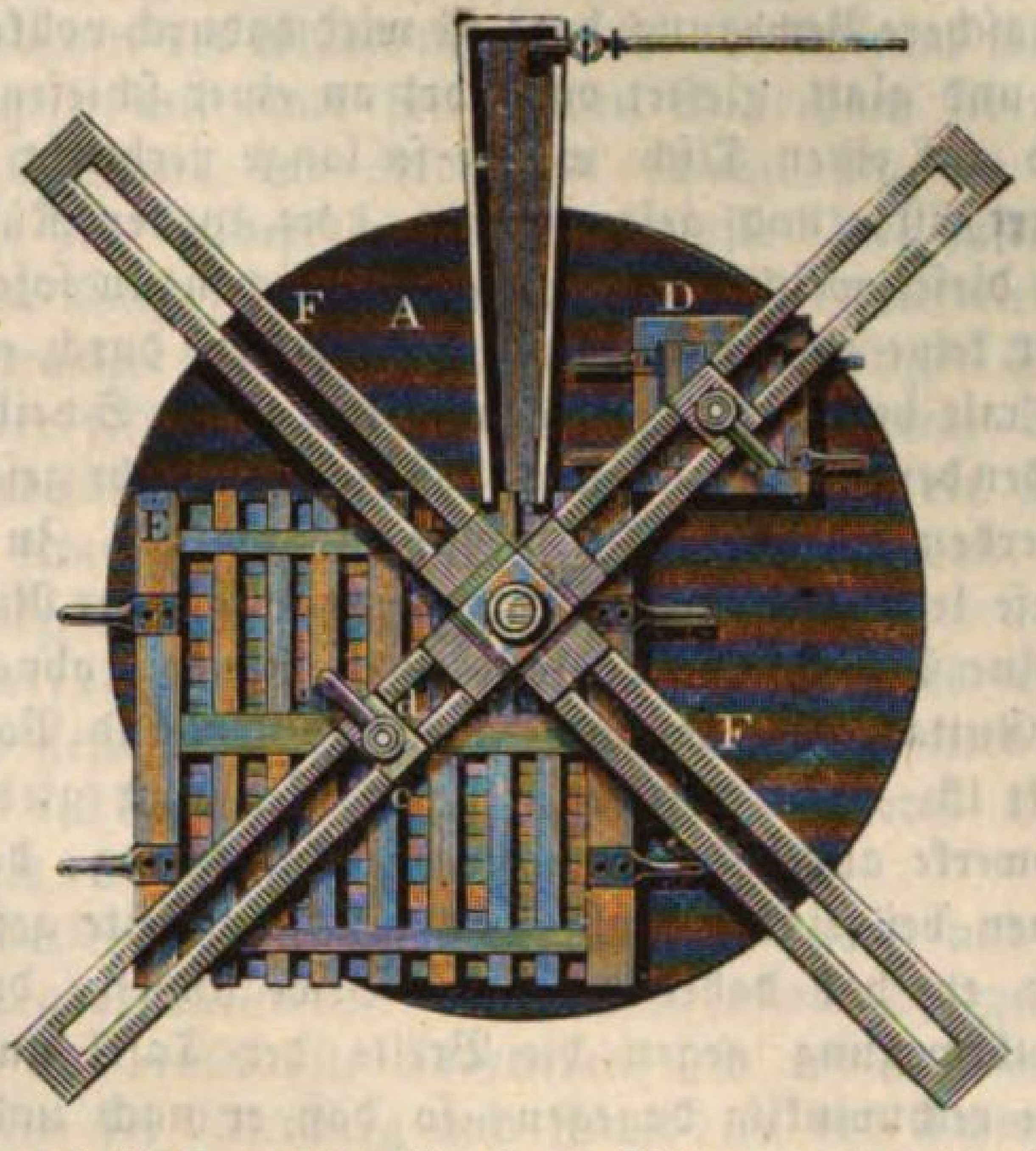
Beim Schleifen wendet man zwei Platten an, von denen die eine drei- bis viermal größer als die andere ist und die beide gegen einander reiben. Sie wurden früher allgemein durch Handarbeit in Bewegung gesetzt, jetzt geschieht es aber in allen großen Schleifereien mit Ersparniß eines bedeutenden Kostenaufwandes durch

Maschinenkraft. Die größere Platte wird in vollkommen horizontaler Lage mit Gips auf einen ungefähr zwei Fuß hohen Tisch — die **Schleifbank** — gekittet. Die kleinere Tafel wird dann beim Handschleifen an die untere horizontale Fläche eines pyramidenförmigen schweren Steins, beim Maschinenschleifen aber an einen eisernen Rahmen gekittet. Dabei werden die Platten so gelegt, daß immer eine Seite, welche dem Gußtisch zugekehrt war, mit einer anderen Seite, über welche die Walze ging, zusammengelegt wird. Der Rahmen mit der Schleifplatte erhält durch die Maschine eine drehende und zugleich schiebende Bewegung, so daß die beiden Platten ihre gegenseitige Stellung fortwährend ändern. Von Zeit zu Zeit wirft man auf die untere Platte eine Quantität des Schleifpulvers und läßt Wasser darüber fließen. Zum Schleifen wendete man früher allgemein Flußsand an; man wählt jetzt aber gewöhnlich gepochte Feuersteine dazu, weil die Kanten derselben schärfer sind und das Glas rascher angreifen. Man beginnt mit einem grobkörnigen Pulver, um alle Unebenheiten des Glases fortzunehmen und um es in eine ebene Fläche zu verwandeln; nach einiger Zeit läßt man einen kräftigen Wasserstrom darüber fließen, der alles Schleifpulver und das Glasmehl mit sich fortnimmt. Es wird dann ein feineres Pulver angewendet, bald wird auch dieses durch eine noch feinere Sorte und diese wieder durch Smirgel von verschiedenen Feinheitsgraden ersetzt. Das Schleifen ist vollendet, wenn der feinste Smirgel nichts mehr abnimmt, die beiden Scheiben werden dann von ihrem Unterlager abgenommen, umgewendet und die andere Seite ebenso abgeschliffen.

Obgleich das Glas durch das Abschleifen geebnet wird, so ist seine Oberfläche doch noch nach der sorgfältigsten Bearbeitung matt, das Glas erscheint also undurchsichtig. Um ihm den Glanz zu ertheilen, wird es zuletzt polirt. Die geschliffene Scheibe wird zu dem Zweck wieder mit Gips aufgekittet und dann mit einem Kissen mit feingeschlemmtem Kolkothar — Polirroth — auf eine ähnliche Weise wie beim Schleifen gerieben. Die Kissen bestehen aus einem flachen Brette, um welches man eine doppelte Lage starkes wollenes Zeug gewickelt hat, hierüber legt man eine Schicht rohe Wolle, windet wieder Zeug darüber, und so fort, bis man ein elastisches aber dennoch ziemlich festes Polster von der erforderlichen Stärke erhält. Dieses Polster wird in den Rahmen der Maschine gespannt und dann so lange unter beträchtlichem Druck mit der Scheibe bewegt, bis diese vollkommen spiegelnd wird.

Ein anderes verbessertes Verfahren zum Schleifen der Glasplatten, welches sich indessen auch zum Schleifen von Stein, Metall und dergleichen eignet, wurde im Jahre 1856 Newton in Folge einer Mittheilung von drei Amerikanern für England patentirt. Es unterscheidet sich von dem vorigen wesentlich dadurch, daß beide Platten in Rotation versetzt werden, die Arbeit wird dadurch bedeutend erleichtert und in kürzerer Zeit vollendet. Die Einrichtung ist in einer der größten Schleifereien Englands eingeführt und hat sich dort so vortrefflich bewährt, daß sie nach dem Ausspruch des Dirigenten dieser Anstalt alle übrigen Schleifverfahren in kurzer Zeit verdrängen wird. Der Apparat ist in Fig. 775 dargestellt. A ist eine große eiserne runde Scheibe, die von einem verticalen Schaft getragen wird

Fig. 775.



und durch diesen mittelst eines Räderwerkes in Rotation versetzt werden kann. Zum Halten der zu schleifenden Platten dienen die Arme F. Die Scheiben werden an ein Gestell E mit Gips angekittet und dieses mittelst eines Zapfens d und einer Schraubenmutter c an einem der Arme F befestigt. Das Schleifpulver wird mit Wasser durch die oberhalb der Metallscheibe angebrachte Rinne in die Mitte gegossen und vertheilt sich dann leicht über die ganze Fläche. Sobald die Scheibe A in Rotation versetzt wird, wird sich auch die Glasplatte um ihren Mittelpunkt, also um den Zapfen d drehen, weil die Reibung an den vom Centrum der Scheibe a entferntesten Theilen am größten ist. Es sind außerdem Vorrichtungen angebracht, welche die Rahmen F festhalten, und andere, welche einen größeren oder geringeren Druck auf die Scheiben ausüben und beide einander beliebig nähern. Außer einer Ersparniß an Zeit soll durch diese Vorkehrung der Vortheil einer weit schöneren Schleifung und Politur erreicht werden.

Vor einigen Jahren empfahl Bessemer eine neue auf das ganze Verfahren des Gießens, Schleifens und Polirens des Glases anzuwendende Methode. Er beseitigt die Anwendung der Gußwannen gänzlich und gießt das Glas unmittelbar aus dem Hafen zwischen zwei in einiger Entfernung von einander stehende hohle Walzen, die durch einen Strom Wasser, der durch ihren innern Theil fließt, kalt gehalten werden. Der Schmelzofen ist ein liegender Flammofen, der Hafen ist so groß, daß er den Raum der ganzen Sohle einnimmt. Der Hafen ruht auf Rädern und kann auf Eisenbahnschienen aus dem Ofen gezogen und zu den Walzen gefahren werden. Hier stellt man ihn auf eine Unterlage, die durch einen Mechanismus, mit einem kolossalen gezahnten Quadranten, im Winkel auf- und abwärts bewegt werden kann. Der Hafen wird auf dieser Unterlage so gerichtet, daß seine eine ausgußartig geformte Seite nahe vor die Walzen zu stehen kommt. Durch Drehung des Quadranten wird der Inhalt des Hafens

langsam zwischen die beiden rotirenden Walzen gegossen und dadurch in eine Scheibe verwandelt. Gleich nachdem die Scheibe dieses Walzenpaar verläßt, gelangt sie zwischen ein zweites Paar, welches etwas enger gestellt ist und raschere Bewegung hat; sie wird dadurch vollkommen eben und glatt, gleitet von dort an einer schiefen Ebene hinab auf einen Tisch, wo sie so lange verbleibt, bis sie erstarrt ist, und gelangt von dort in den Kühlofen. Auch dieser weicht von dem gewöhnlichen in sofern ab, als er keine eigene Feuerung hat, sondern durch ein Gebläse mit heißer Luft gewärmt wird. Die Scheibe wird zwischen den Walzen so glatt, daß sie nicht mehr geschliffen zu werden braucht, sie wird nur noch polirt. Zu diesem Behufe legt man sie in vollkommen horizontaler Richtung auf eine Schieferplatte, läßt einen Riemen ohne Ende aus Guttapercha, der mit einem Polster und Polirroth bedeckt ist, rasch darüber hinweglaufen und giebt dem Triebwerke außerdem eine solche Einrichtung, daß der Riemen bei seinem Umlauf allmälig zur Seite geschoben wird; er hat daher zweierlei Bewegungen, die eine Hauptbewegung gegen die Breite der Tafel und eine zweite rechtwinklig dagegen, so daß er nach und nach die ganze Tafel berührt. Die reibende Fläche des Riemens entspricht jedesmal der Breite der Scheibe. Die Reibung wird vermehrt, indem eine Anzahl von verstellbaren Walzen den Riemen mit mehr oder weniger Kraft gegen die Scheibe drückt. Die Scheibe braucht bei diesem Verfahren nicht festgekittet zu werden, weil die Reibung nur in zwei Richtungen statthat; ein an zwei Seiten etwas erhöheter Rand der Unterlage reicht hin, um sie festzuhalten.

Nach dem früher über die Construction der Oefen Gesagten mag es wohl mehr als zweifelhaft erscheinen, ob die Bessemer'sche Construction eine vortheilhafte zu nennen sei. Es wird einen enormen Aufwand von Brennstoffen kosten, um die Masse in den großen Häfen, die nur von oben von der Flamme getroffen werden können, zur richtigen Schmelzung zu bringen. Soll diese aber erlangt werden, so muß das am Hafen befestigte Eisen, Räder u. dergl. so weit mit erhitzt werden, daß eine rasche Zerstörung durch Oxydation nicht zu vermeiden ist. Die Anwendung der Walzen zum Ausstrecken der Platten und die Vorrichtung zum Poliren dürften wohl eher zu empfehlen sein. Ob das Patent bis jetzt irgendwo praktisch ausgeführt wird, ist uns nicht bekannt.

Die geschliffenen Tafeln werden entweder unmittelbar in den Handel gebracht und als Fensterscheiben u. dergl. gebraucht oder man belegt eine ihrer Seiten mit einem glänzenden Metallüberzuge und verwandelt sie dadurch in Spiegel.

Zur Spiegelfabrikation bedient man sich am gewöhnlichsten einer Verbindung von Zinn mit Quecksilber, die eine schöne weiße Farbe hat und fest an dem Glase haftet. Die Vereinigung des Glases mit diesem Amalgam geschieht, indem man auf einem völlig horizontal stehenden steinernen Tisch, der entweder aus einer geschliffenen Schieferplatte oder besser Marmorplatte angefertigt ist, ein Blatt Stanniol, dessen Größe die des anzufertigenden Spiegels etwas übertrifft, so ausbreitet, daß keine Falten zurückbleiben und daß es überall genau an dem Steine anliegt. Man befördert die Ausbreitung des Stanniols durch gelindes Reiben mit einer weichen Bürste. Darauf gießt man eine geringe Menge Quecksilber auf, verbreitet es sorgsam mit einem wollenen Tuche über die ganze Stanniolfläche, so daß diese gleichförmig damit befeuchtet erscheint. Ist dieses geschehen, so giebt man mehr Quecksilber hinzu, bis es ungefähr drei Linien hoch auf dem Tische steht. Um das Herabfließen zu verhüten, ist der Tisch ringsherum mit einer etwas erhöhten Kante umgeben. An der einen Seite schiebt man nun unter das Quecksilber und über die Zinnamalgamschicht einen schmalen Streifen Papier, setzt die Kante der Glastafel darauf und senkt sie so allmälig in das Quecksilber, indem man den auf dem Papier ruhenden Rand von sich hinwegschiebt, ihn daher stets im Quecksilber eingetaucht erhält und nach und nach die ganze Tafel nachfolgen läßt. Nach kurzer Zeit giebt man dem Tische eine sehr schwache Neigung, indem man die eine Seite durch einen Mechanismus etwas hebt; das überschüssige Quecksilber fängt an abzutropfen, die Tafel senkt sich auf das Amalgam nieder. Bald darauf bedeckt man die Scheibe mit wollenem Zeuge und beschwert sie mit Gewichten, wobei man mit einer geringen Last anfängt und diese nach und nach verstärkt. In demselben Maße steigert man die Neigung der Scheibe, bis sie nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden 10 bis 15 Grad gegen den Horizont einnimmt. Die Belegung haftet dann so fest, daß man den Spiegel abnehmen und ihn gegen eine Wand lehnen kann; dabei stellt man ihn in eine Wanne, um das noch abtropfende Quecksilber zu sammeln. Nach ungefähr 4 Wochen fließt kein Quecksilber mehr ab, das Amalgam ist fest geworden, der Spiegel ist fertig.

Diese Methode der Belegung des Spiegels bietet viele Nachtheile, und der größte derselben ist der schädliche Einfluß, den die Quecksilberdämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter ausüben; ein anderer Uebelstand ist die lange Zeit, welche zur Vollendung der Operation erforderlich ist; endlich kommt es auch häufig vor, daß ein völliges Mißglücken eintritt, weil die Scheiben entweder durch die schweren Gewichte zerbrechen, oder weil das Amalgam an einzelnen Stellen nicht haftet und in Streifen mit dem Quecksilber abfließt. Dem Letzteren läßt sich größtentheils dadurch vorbeugen, daß man die Scheibe vor der Belegung höchst sorgfältig reinigt und nachher für eine vollkommene Trockenheit derselben sorgt, denn das Amalgam wird sich nirgend anlegen, wo es Feuchtigkeit oder Unreinigkeit vorfindet.

Ein neueres Verfahren zur Bekleidung der Glastafeln mit einer Metallschicht beruht darauf, daß alkalische Silberlösungen in Berührung mit reducirenden Substanzen unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden, und daß das Silber dabei unter gewissen Umständen in Form eines metallglänzenden Ueberzuges das Glas bedeckt. Als reducirende Körper hat man viele Verbindungen vorgeschlagen, als: ätherische Oele, Traubenzucker, Milchzucker, Mannit, alkalische Lösungen von Schießbaumwolle, arsenige Säure u. a.

Das Versilbern des Glases wurde von Drayton im Jahre 1843 eingeführt. Er bereitet seine Versilberungsflüssigkeit, indem er eine Unze salpetersaures Silber — Höllenstein — in zwei Unzen Wasser löst und eine halbe Unze Salmiakgeist hinzufügt, nach 24 Stunden filtrirt, mit drei Unzen Weingeist vermischt und 20 bis 30 Tropfen Cassiaöl zusetzt. Nach 5 bis 6 Stunden wird diese Mischung auf eine mit einem Wachsrand umgebene Glasplatte gegossen und dann auf obige Quantität 6 bis 12 Tropfen einer Mischung von 1 Th. Nelkenöl und 3 Th. Weingeist dazu gegeben. Nach 2 bis 3 Stunden ist der Silberüberzug auf der ganzen Platte abgelagert. Später änderte er sein Verfahren dahin ab, daß er eine Mischung von 2 Unzen Höllenstein, 1 Unze Salmiakgeist, 3 Unzen Wasser und 3 Unzen Weingeist darstellte und auf jede Unze dieser Lösung eine andere Lösung von 1/4 Unze Traubenzucker in 8 Unzen Wasser und 8 Unzen Weingeist hinzufügte und die damit bedeckte Platte bis auf 70 Grad erwärmte. Nach Drayton beschäftigten sich viele Andere mit der Darstellung der Silberspiegel; es wurden eine Menge von Vorschriften dazu gegeben, von denen wir aber nur noch die von Liebig empfohlene hier anführen wollen.

Nach Liebig löst man 10 Grm. Höllenstein in 200 C.-C. Wasser und setzt so viel Salmiakgeist hinzu, als erforderlich ist, um eine klare Lösung zu erhalten. Die Flüssigkeit wird nach und nach mit 450 C.-C. Kalilauge von 1,050 spec. Gew. oder eben so viel Natronlauge von 1,035 spec. Gew. verdünnt. Beim Zusatz der Lauge entsteht gewöhnlich ein geringer schwarzer Niederschlag, den man durch Zusatz einiger Tropfen Salmiakgeist wieder entfernt. Wenn alle Aetzlauge zugesetzt ist, verdünnt man die Mischung mit so viel Wasser, als erforderlich ist, um ein Volum von 1450 C.-C. zu erhalten. Die Mischung wird jetzt tropfenweis mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber vermischt, bis ein bleibender grauer Niederschlag entsteht, und zuletzt so viel Wasser zugefügt, daß man im Ganzen 1500 C.-C. (1 1/2 Liter) Flüssigkeit erhält, von der jeder Cubikcentimeter etwas mehr als 0,00666 Grm. salpetersaures Silberoxyd oder 0,00418 Grm. Silber enthält. Die Aetzlauge muß vollkommen frei von Chlorverbindungen sein und darf keine Kohlensäure enthalten; man stellt sie daher entweder aus chemisch reinem kohlensaurem Natron oder Kali und gewaschenem Kalkhydrat, oder nach der Wöhler'schen Methode durch Glühen von Salpeter mit metallischem Kupfer dar, vermeidet dabei jedes Filtriren, zieht vielmehr die klare Flüssigkeit unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Heber ab.

Unmittelbar vor der Anwendung der Flüssigkeit zur Versilberung mischt man sie mit 1/8 bis 1/10 ihres Volums einer Lösung von 1 Gewichtstheil Milchzucker in 10 Th. Wasser.

Die sorgfältig gereinigte Glasplatte wird, mit etwas Alkohol befeuchtet, so in einen Kasten von Gutta-Percha gelegt, daß zwischen Boden und Scheibe ein Zwischenraum von ungefähr einem Zoll bleibt. Dieser Raum wird mit der Lösung gefüllt, so daß diese gerade die Glasplatte berührt. Die Reduction des Silbers geht nach der Mischung der Silberlösung mit der des Milchzuckers augenblicklich vor sich. Die Glastafel färbt sich nach wenig Minuten schwarz, nach einer Viertelstunde wird sie spiegelnd und die Reduction ist vollendet, wenn die zwischen der Glaswand und der Gefäßwand stehende Flüssigkeit mit einer spiegelnden Silberhaut überzogen ist. Während der Reduction schlägt sich die ganze Menge des Silbers nieder, der kleinste Theil haftet aber nur am Glase; der Rest kann gesammelt und wieder zu gute gemacht werden. Man nimmt den fertigen Spiegel aus der Flüssigkeit, spült ihn mit destillirtem Wasser ab, trocknet ihn an der Luft und überzieht die Silberfläche dann mit einer weingeistigen Lösung von Dammarharz, um sie zu schützen.

Bei einer quantitativen Bestimmung des Silbers wurde gefunden, daß sich auf einem Quadratmeter Oberfläche 2,210 Grm. Silber, in einem Werth von 14 Kreuzer, niedergeschlagen hatten.

Die Versilberung des Glases wird mehr und mehr angewendet und macht bereits der alten Spiegelfabrikation die ernstlichste Concurrenz, so arbeiten mehrere Fabriken bei Nürnberg und Fürth, in der Schweiz, in Böhmen und in Amerika. Es hat dieses außer der Gefahrlosigkeit beim Arbeiten, dem Schutz der Arbeiter vor den giftigen Quecksilberdämpfen, seinen Grund darin, daß die Versilberung mannigfache Vorzüge vor der Amalgambelegung hat. In einer interessanten Abhandlung von C. Beeg*) wird hierüber Folgendes gesagt:

Vergleicht man einen Silberspiegel mit einem Quecksilberspiegel, so bemerkt jedes vorurtheilslose Auge einen wesentlichen Unterschied, selbst wenn die Gläser von völlig gleicher Masse und gleicher Politur sind. Der Silberspiegel hat entschieden helleren Glanz und größeres Feuer; seine Kraft zu reflectiren ist viel bedeutender, ja sie soll nach Steinheil's Untersuchungen nahezu doppelt so groß sein, als die des Quecksilberspiegels; hierdurch wird der Silberspiegel ganz besonders zur Verwendung für optische Zwecke tauglich gemacht. Einem guten Auge kann es aber nicht entgehen, daß der Reflex des Silberspiegels einen leichten Stich ins Gelbe hat. Man würde sich irren, wenn man dieses der Farbe des Glases zuschreiben wollte, denn dasselbe Glas mit Quecksilber belegt, zeigt diese Eigenthümlichkeit nicht. Uebrigens läßt sich physikalisch nachweisen, daß dieser gelbliche Ton naturgesetzlich entstehen muß und nie zu beseitigen sein wird. Hält man einen Silberspiegel gegen die Sonne, so erscheint diese beim Durchsehen in schönster blauer Farbe; bei sehr dünner Silberschicht ist es, als ob man Alles durch ein blaues Glas sähe. Das Silber läßt also den blauen Lichtstrahl durchgehen, die übrigen reflectirt es. Nothwendig muß nun das zurückgeworfene Licht von den blauen Bestandtheilen etwas verloren haben, und da hierdurch der gelbe Lichtstrahl nicht mehr vollständig neutralisirt wird, so tritt er ersetzend hervor. Jede Silberfläche hat die Eigenschaft, mit gelblichem Ton zu reflectiren. Von manchen Seiten ist großes Gewicht auf diesen Umstand

*) Fürther Gewerbezeitung 1859, 93 ff.; Wagner's Jahresbericht 1859, 283.

gelegt und versichert worden, daß derselbe stets ein Hinderniß für die Einführung der Silberspiegel in den Hausgebrauch bilden würde. Das ist jedenfalls übertrieben; der gelbliche Stich ist so leicht, daß ihn manche Augen geradezu nicht bemerken; bei halbweißen Gläsern hat er gar keine Bedeutung und bei ganz weißen wird der kleine Fehler durch andere Vorzüge reichlich wieder aufgewogen.

Was die Dauerhaftigkeit des Silberspiegels betrifft, so scheint dieselbe weit größer zu sein, als bei Quecksilberspiegeln, vorausgesetzt, daß die Versilberung vollständig gut gerathen und die Rückseite mit einer geeigneten dichten Schutzdecke gesichert ist. Bei Fehlern in der Versilberung oder undichter Rückdeckung entstehen allerdings später Flecken.

Seitdem die Versilberung des Glases von Liebig so bedeutend verbessert und vereinfacht worden ist, ist eine Reihe von anderen Vorschlägen aufgetaucht und Modificationen des Verfahrens empfohlen worden; außerdem sind Vorschriften zum Vergolden und Verplatiniren des Glases bekannt gemacht. Es würde zu weit führen, sie hier ausführlicher mitzutheilen, wir beschränken uns daher darauf, untenstehend einen literarischen Nachweis der bezüglichen Arbeiten zu geben*).

Krystall- und Flintglas. Diese beiden Glasarten eröffnen die Reihe und sind die wichtigsten Repräsentanten der bleihaltigen Gläser. Auf dem Continent macht man einen bestimmten Unterschied zwischen dem Krystall- und Flintglase: man bezeichnet mit ersterem das Glas für Gegenstände zum allgemeinen Gebrauch, mit letzterem Namen das Glas, aus welchem optische Instrumente gefertigt werden. In England macht man diesen Unterschied nicht, beide Namen sind synonym, das für optische Zwecke bestimmte Glas nennt man dort optisches Glas. Wir wollen hier dieselbe Bezeichnung beibehalten, da zwischen allen drei Gläsern keine wesentlichen Verschiedenheiten bestehen, Krystall- und Flintglas gemeinschaftlich beschreiben und nachher

*) Versilbern des Glases: Drayton, polytechn. Journ. 92, 472; 93, 137; 96, 91; 98, 292. 458; Bohl, polytechn. Journ. 112, 237; 140, 199; Löwe, polytechn. Journ. 140, 204; Petitjean, polytechn. Journ. 141, 438; Power, polytechn. Centralbl. 1856, 618; Faraday über Petitjean's Verfahren, Poggendorff's Annalen 101, 313; Delamotte et Pron de la Maisonfort, Répertoire de Chimie appliquée 1859, 320; Mossé, Répert. Chim. appl. 1859, 320; ausführlicher polytechn. Journ. 151, 464; Brosette, Répert. Chim. appl. 1859, 321; Liebig, Verkupferung der Silberspiegel, polytechn. Journ. 151, 284; Schnauß, polytechn. Journ. 158, 270; Unger, polytechn. Journ. 157, 78; Weber, polytechn. Journ. 157, 78; Vergleichung der Methoden v. Liebig's und Petitjean's, polytechn. Journ. 157, 205; Brosette, Wagner's Jahresbericht 1860, 300; Cimeg, polytechn. Journ. 163, 236; Horsley, polytechn. Journ. 167, 155; Martin, polytechn. Journ. 169, 142; Bothe, polytechn. Journ. 173, 292; Böttger 174, 84; Reichardt, polytechn. Journ. 176, 139. — Vergl. auch Wagner's Jahresberichte 1856, 1857, 1859, 1860, 1862, 1863 Art. Glas. — Platiniren: Bosserot, polytechn. Journ. 153, 40; Balaincy, polytechn. Centralbl. 1860, 925; Dullo, Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie 77, 367. — Vergolden: Bleckrodt, Répert. Chim. appl. 1860, 8.

noch die Vorsichtsmaßregeln, welche man zur Fabrikation des optischen Glases anwendet, kurz anführen.

Die Haupteigenthümlichkeit des Krystallglases beruht in seiner absoluten Farblosigkeit, auf die es hier um so mehr ankommt, da die aus diesem Glase gefertigten Gegenstände gewöhnlich geschliffen werden, dabei tiefe Einschnitte erhalten und also sehr stark von Glas sein müssen. Die Farblosigkeit verdankt das Glas der Beschaffenheit des Blei-Kalisilicats, welches in seinem reinen Zustande weniger Färbung als irgend eines der anderen Silicate zeigt. Ein anderer Umstand, der die Farblosigkeit begünstigt, ist der niedrige Schmelzpunkt der Mischung, die Wände der Häfen, deren Masse wohl nie absolut frei von Eisen ist, werden bei der niedrigeren Temperatur bei Weitem weniger vom Bleiglase, als von irgend einer anderen Glassorte angegriffen, vorausgesetzt daß die Mischung in richtigen Verhältnissen gemacht sei und das Bleioxyd nicht zu sehr vorwalte.

Das Bleisilicat ist gelb gefärbt, nur das Doppelsilicat mit Kali ist farblos. Jeder Ueberschuß an Bleioxyd wird daher das einfache Silicat bilden und dem Glase einen gelblichen Ton geben; also auch aus diesem Grunde muß man auf die richtige Mischung sehen.

Das hohe specifische Gewicht des Bleies theilt sich auch dem Krystallglase mit, dieses hat daher wohl nie ein geringeres specifisches Gewicht wie 2,800 bis 2,900. Diese Eigenschaft ist indessen sicher kein Vortheil und eher als eine Unbequemlichkeit zu betrachten. Sie wird aber reichlich durch das schönere Ansehen und den diesem Glase eigenthümlichen Glanz und sein Lichtbrechungsvermögen aufgewogen.

Es ist bereits oben erwähnt, daß man statt des Bleioxyds in der Krystallglasfabrikation neuerdings das Zinkoxyd anwendet. Man erreichte dadurch nach den in der Fabrik zu Clichy*) gemachten Erfahrungen folgende Vortheile: Das Zinkoxyd ist wohlfeiler wie das Bleioxyd, es ist in reinem Zustande leicht zu erlangen und liefert folglich reineres Glas, das Zinkglas kann leichter geläutert werden und hält eine höhere Temperatur aus wie das Bleiglas. Das Zinkkrystallglas nimmt indessen, nachdem man mehrere Schmelzungen in demselben Hafen vorgenommen hat, eine gelbliche Farbe an, weil nicht zu vermeiden ist, daß jedes Mal etwas von der vorigen Glasportion in dem Hafen zurückbleibt. Diese gelbliche Farbe verdeckt man am besten durch einen Zusatz von Nickeloxyd, indem man, sobald sich die gelbliche Farbe zeigt, auf je 275 Kilogrm. Zinkoxyd 15 bis 20 Grm. Nickeloxyd (0,006 Proc.) zusetzt.

Wegen der leichten Reducirbarkeit des Bleioxyds wendet man für diese Gläser, sobald man mit Steinkohlen feuert, die geschlossenen Häfen, Fig. 732 S. 1317, an. Sie heizen sich weit schwieriger wie die offenen, aber die große Reinheit der Materialien erfordert die sorgfältigste Behandlung. Bei Holzfeuerung kann man sich der offenen Häfen bedienen, man muß dann aber das Holz auf das Sorgfältigste dörren, da nur ein solches

*) Polytechn Journ. 163, 465.

ohne Rauch und Ruß verbrennt. Auch den Torf hat man für das Flintglas als Heizmaterial gebraucht, man kann ihn aber wegen der großen Aschenmenge nur mit geschlossenen Häfen verwenden, weil die meist eisenreiche Asche sonst das Glas verderben würde.

Die Flintglasöfen sind gewöhnlich rund und haben im Wesentlichen die Construction wie die in Fig. 733 und 734 Seite 1324 gezeichneten. Die Häfen sind aber, wie bereits erwähnt, größer wie in unserer Zeichnung, sie sind so groß, daß sie gerade durch die Aufbrechlöcher eingeführt werden können. Der verlorene Raum des Ofens wird dann bedeutend verringert. Ihr Durchmesser beträgt gewöhnlich 36 Zoll. Die vorderen Oeffnungen der bedeckten Häfen schließen sich dicht an das Arbeitsloch an, so daß sie mit dem Innern des Ofens in gar keiner Verbindung stehen und also nur von der Hitze, nie aber von Staub, Ruß und Asche getroffen werden. Fig. 776 giebt eine äußere Ansicht zweier solcher Oefen, deren Feuerungen in eine gemeinschaftliche Esse münden.

Fig. 776.



Es unterscheiden sich diese Oefen von den oben beschriebenen eben wesentlich durch die Anbringung der Esse.

Die Materialien zu diesen feinen Glassorten müssen womöglich chemisch rein sein. Der Sand wird wiederholt mit Wasser gewaschen, um alle Thontheilchen abzuschlämmen; man wiederholt es je nach der Reinheit des Sandes mehr oder weniger oft; in englischen Fabriken wäscht man den reinsten Sand von der Isle of Wight acht Mal und calcinirt ihn dann in einem Flammofen, bis jede Spur organischer Substanz entfernt ist. Das kohlensaure Kali wird aus bester amerikanischer Perlasche dargestellt, indem man sie in wenig Wasser löst und die klare Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Alle Metalloxyde bleiben im unlöslichen Rückstande, geringe Mengen von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium lösen sich mit auf und gelangen mit in das kohlensaure Kali; die letzteren haben aber keinen schädlichen Einfluß, da sie von der Kieselsäure zersetzt werden und zur Bildung des Glases mit beitragen; sollte eine Spur davon der Zersetzung entgehen, so scheidet sie sich beim Schmelzen als Galle ab und kann leicht entfernt werden. Das Bleioxyd wird in Form von Mennige angewendet, die im Handel in höchster Reinheit zu beziehen ist, in einzelnen Fällen ersetzt man einen Theil derselben durch Bleiglätte. Die Vorzüge der Mennige haben wir schon oben S. 1310 erwähnt.

Die Mischungsverhältnisse sind beim Krystallglase im Allgemeinen constanter wie bei den übrigen Sorten. Man nimmt gewöhnlich auf 300 Sand 200 Mennige und 100 kohlensaures Kali; doch kommen auch hier Abweichungen vor. Bei Holzfeuerung verringert man den Bleigehalt und steigert den Kaligehalt, weil man bei den offenen Häfen eine höhere Temperatur hervorbringen kann als bei geschlossenen. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der von verschiedenen Schriftstellern empfohlenen Sätze:

Sand	3 Ctnr.	100	100	100	100	300	100	300	100	300	100
Mennige	2 „	70	66⅓	45	60	215	55	180	70	150	42
Bleiglätte	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
Kohlensaures Kali ..	1 Ctnr.	30	33⅓	35	20	110	36	120	26	100	33
Salpeter	14—28 Pfd.	—	—	—	—	10	—	—	3⅓	—	17
Braunstein	4—12 Unz.	—	—	—		—	—	0,45	—	—	14
Arsenik	—	—	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—
Borax	—	—	—	—	—	12	—	—	4	—	—

Die sorgfältig gemischten Materialien werden in hölzernen Kästen zum Ofen gebracht und mit eisernen Schaufeln nach und nach in die Häfen eingetragen. Die Häfen von obigen Dimensionen sind größer als die auf dem Continent gebräuchlichen, sie halten durchschnittlich 18 Ctnr. Satz, der in Quantitäten von 4 Ctnr. jedesmal zugeführt wird. Zwischen jeder neuen Beschickung läßt man so viel Zeit verfließen, bis die vorige in ruhigen Fluß gekommen ist und nicht mehr aufwallt. Auf diese Weise ist der ganze Ofen nach 12 bis 15 Stunden mit geschmolzenem Glase gefüllt. Die Masse ist dann voll von Gasblasen und Streifen. Das Heißschüren dauert 30 bis 40 Stunden, das Läutern erfordert eine fernere Zeit, endlich nach 50 bis 60 Stunden sind alle gasigen Bestandtheile ausgetrieben und das Glas gleichförmig geworden. Während der Schmelzzeit sind die Oeffnungen der Häfen durch Vorsätze verschlossen und die Temperatur auf den höchsten Punkt gebracht. Je mehr die Zeit der Schmelzung und der Läuterung abgekürzt wird, um so besser ist es, und zu diesem Zweck kann die Hitze kaum hoch genug gesteigert werden. Bei der besten Mischung, den reinsten Materialien hängt der Erfolg dieser Arbeit doch stets von der richtigen Ausführung der Schmelzung ab. Bei zu geringer Hitze wird das Glas nicht gehörig geläutert; bei einer zu lange unterhaltenen Hitze wird das Glas den Hafen angreifen, wird streifig werden, sich verdicken und eine grüne Farbe annehmen. Wenn das Glas nicht in der richtigen Zeit geläutert ist, so wird die Masse ungleichförmig, sie verdickt sich und kann dann nicht wieder hergestellt werden, wie sehr man auch die Temperatur erhöhe. Es bleibt dann nichts Anderes übrig, als das Glas in Wasser zu schöpfen und es mit den Scherben bei der nächsten Operation zu verwenden. Nach vollkommener Schmelzung und Läuterung tritt das Kaltschüren und mit diesem die Krisis der ganzen Operation ein. Erhält man das Glas zu lange Zeit in dieser Krisis, so nimmt es nicht allein eine grünliche Farbe an, indem es Eisen aus den Häfen auflöst, sondern es verbindet sich auch mit einer geringen Menge Thonerde; die damit gebildeten Silicate steigen wegen ihres geringeren Gewichts an die Oberfläche, nehmen auch wohl Theilchen der Hafenmasse mit sich und verursachen Streifen und Unreinigkeiten, welche den Werth des Glases für gewöhnliche Zwecke verringern und seine Anwendung zu optischen Zwecken unmöglich machen. Früher pflegte man die Galle abzuschöpfen, bei der Reinheit der Materialien, auf welche man jetzt allgemein sieht, ist diese Operation aber nur selten auszuführen, da man gleich von Anfang an ein gutes reines Glas erhält.

Die mechanischen Operationen der Verarbeitung des Krystallglases sind insofern dieselben wie die früher beschriebenen, wenn man nur die gewöhnlichsten Gegenstände darstellen will; bei der Anwendung des Krystallglases zu Luxusartikeln sind aber eine Menge verschiedener Manipulationen erforderlich, von denen wir hier nur wenige erwähnen können. Im Allgemeinen unterscheidet sich die Fabrikation dieses Glases von der des vorhergehenden dadurch, daß man fast alle Wandungen weit stärker macht. Es ist dieses wegen der leichten Schmelzbarkeit erforderlich, weil dünnwandige Gegenstände sonst im Kühlofen zusammensinken würden. Anderentheils ist diese große Wandstärke wegen der einzuschleifenden Verzierungen nothwendig.

Man formt das Flint- oder Krystallglas entweder nur vor der Pfeife und hilft mit Zangen und Eisen nach, oder man bläst es in Formen auf; oder man preßt es in eigenen Formen.

Als ein Beispiel der Handarbeit wollen wir hier die Darstellung eines Wasserglases wählen. Der Arbeiter sammelt auf die gewöhnliche Weise eine geringe Menge Glas an seiner Pfeife — Fig. 777; sie wird auf dem Marbel abgerundet, durch Blasen aufgeweitet,

Fig. 777.



Fig. 778.



durch Schwingen etwas verlängert, wodurch sie die Form Fig. 778 erhält. Nach fernerem Aufblasen hält man die Pfeife senkrecht und stößt das Glas sanft gegen die Platte des Marbels, um den Boden abzuplatten, wie Fig. 779 zeigt. Die Pfeife wird mit dem oberen Theile des Glases entfernt, indem man letzteres bei A mit einer kalten Zange berührt; es wird dadurch an dieser Stelle erkaltet und springt durch einen geringen Schlag mit der Pfeife rund ab. Vorher hat man schon am Boden B das Eisen mit etwas Glas angeheftet, erweitert die obere Oeffnung und entfernt den Ueberschuß an Glas mit einer Scheere — Fig. 780, und erweitert es dann endlich auch auf sein richtiges Maß, Fig. 781, nimmt es vom Nabeleisen ab und bringt es zum Kühlofen.

Fig. 779.



Fig. 780.



Fig. 781.



Bei ordinairen Wassergläsern nimmt man nicht so viele Rücksichten auf Eleganz

der Form, sie werden einfach mit der Zange abgerundet, ohne beschnitten zu werden.

Die Weingläser werden aus drei Stücken gemacht. Das Verfahren ist ebenso wie bei den Wassergläsern, bis das Arbeitsstück die Form Fig. 779 angenommen hat. Auf den flachen Boden heftet man dann eine massive Glaskugel, die man besonders dargestellt hat, Fig. 782. Aus dieser Kugel wird mit der Zange, während das Arbeitsstück mit der Pfeife, die auf der Lehne des Stuhles liegt, in fortwährender Rotation erhalten wird, der Stiel des Glases gebildet, Fig. 783.

Fig. 782.



Fig. 783.



Fig. 785.



Fig. 784.



Um den Fuß darzustellen, befestigt man an dem Stiele eine kleine Hohlkugel aus starkem Glase, entfernt die Pfeife von dieser und erweitert die so gebildete Oeffnung mit der Zange, Fig. 784, bis die frühere Kugel sich in eine runde Platte verwandelt hat. Am Fuße wird nun das Nabeleisen angeheftet, die Pfeife mit dem oberen Theile des Glases weggenommen, das Glas erweitert, bis es endlich die in Fig. 785 dargestellte Form erhält.

Zur Darstellung einer am Halse mit Ringen verzierten Glasflasche formt man das Glas wie bei den vorigen Gegenständen, bis es die Gestalt Fig. 786 an-

Fig. 786.



nimmt. Am Boden wird das Nabeleisen befestigt, die Pfeife abgesprengt, der Hals angewärmt und mit der Zange ausgearbeitet, Fig. 787. Ein anderer Arbeiter nimmt mit dem Eisen eine geringe Menge Glas aus dem Hafen, legt es an die Mündung, während der

Fig. 787.



Bläser das Stück langsam herumdreht, bildet den Wulst und entfernt das übrige Glas, indem er sein Eisen plötzlich abzieht. Fernere Ringe werden auf dieselbe Weise nach jedesmaligem Anwärmen angelegt. Die fertige Flasche ist in Fig. 788 gezeichnet.

Fig. 788.



Die Darstellung des Glases in Metallformen erleichtert die Fabrikation bedeutend, indem dadurch viele Manipulationen in einer Arbeit ausgeführt werden. Es ist daher ein Gewinn von Zeit und Geld damit verbunden. Das in solchen Formen dargestellte Glas hat aber nie einen vollkommenen Glanz, es entspricht auch nicht der Schärfe der Form, weil das Glas nicht flüssig genug ist, um in alle Vertiefungen der Form eindringen zu können. Bei vielen Gegenständen ist eine solche Genauigkeit der Gestalt nicht erforderlich, z. B. bei Flaschen u. dergl., die Metallformen erfüllen hier ihren Zweck vollkommen. Aber auch andere Gegenstände, welche nachher geschliffen werden sollen, können vortheilhaft ihre erste Gestalt in Formen erhalten, man kann darin alle hervorspringenden Theile bilden und braucht sie nachher beim Schleifen nur nachzubessern und zu poliren, um ihnen dadurch den höchsten Glanz zu ertheilen. Die Metallformen sind entweder aus Messing oder Eisen gearbeitet, für alle ordinairen Artikel erfüllen letztere ihren Zweck vollkommen.

Eine der einfachsten Formen zur Darstellung von viereckigen Flaschen ist in Fig. 789 dargestellt. Sie

Fig. 789.

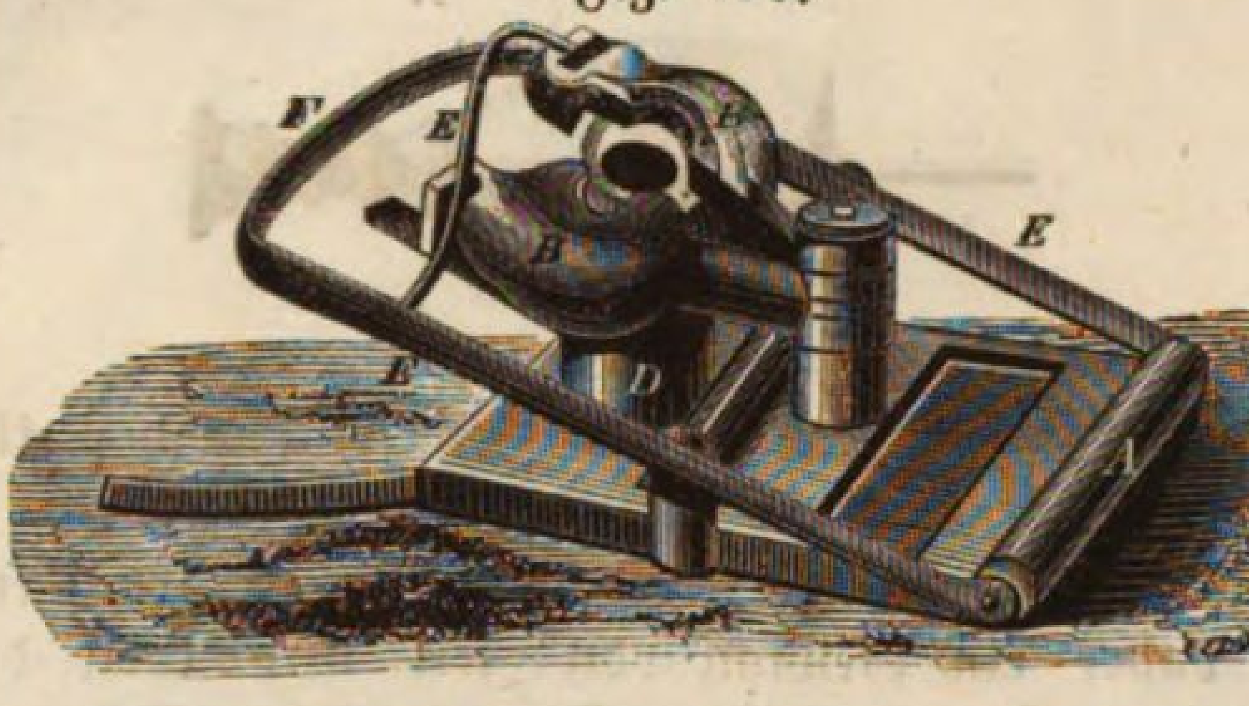


besteht aus zwei genau gleich großen Stücken, die am Boden mit einem Scharnier verbunden sind. Das zu formende Glas wird an der Pfeife gesammelt, auf dem Marbel gerollt, bis es eine cylindrische Gestalt erhalten hat, geschränkt und oben mit der Zange zusammengedrückt, um den Hals zu bilden. Die noch an der Pfeife hängende cylindrische Masse wird dann in die auf der Erde liegende Form gebracht und beide Hälften geschlossen, worauf der Arbeiter kräftig einbläst, um das Glas zu erweitern, welches sich dadurch an die Wände der Form anschmiegt. Nach einem Augenblick öffnet man die Form, nimmt die Flasche heraus, sprengt die Pfeife ab und braucht nur noch den Wulst um die Oeffnung zu legen, um das Stück zu vollenden. Diese Form läßt am Bauche der Flasche zwei Nähte zurück, weil die Form nie ganz genau schließt; diese ertheilen runden Flaschen ein unansehnliches Aeußere, bei viereckigen Flaschen sind sie aber kaum bemerkbar, weil sie mit den Kanten zusammenfallen.

Der letzte Fehler wird zwar nicht ganz vermieden, aber doch durch eine von Pellat construirte, in

Fig. 790 gezeichnete Form bedeutend verringert. Der Theil, aus welchem der Bauch der Flasche gebildet wird,

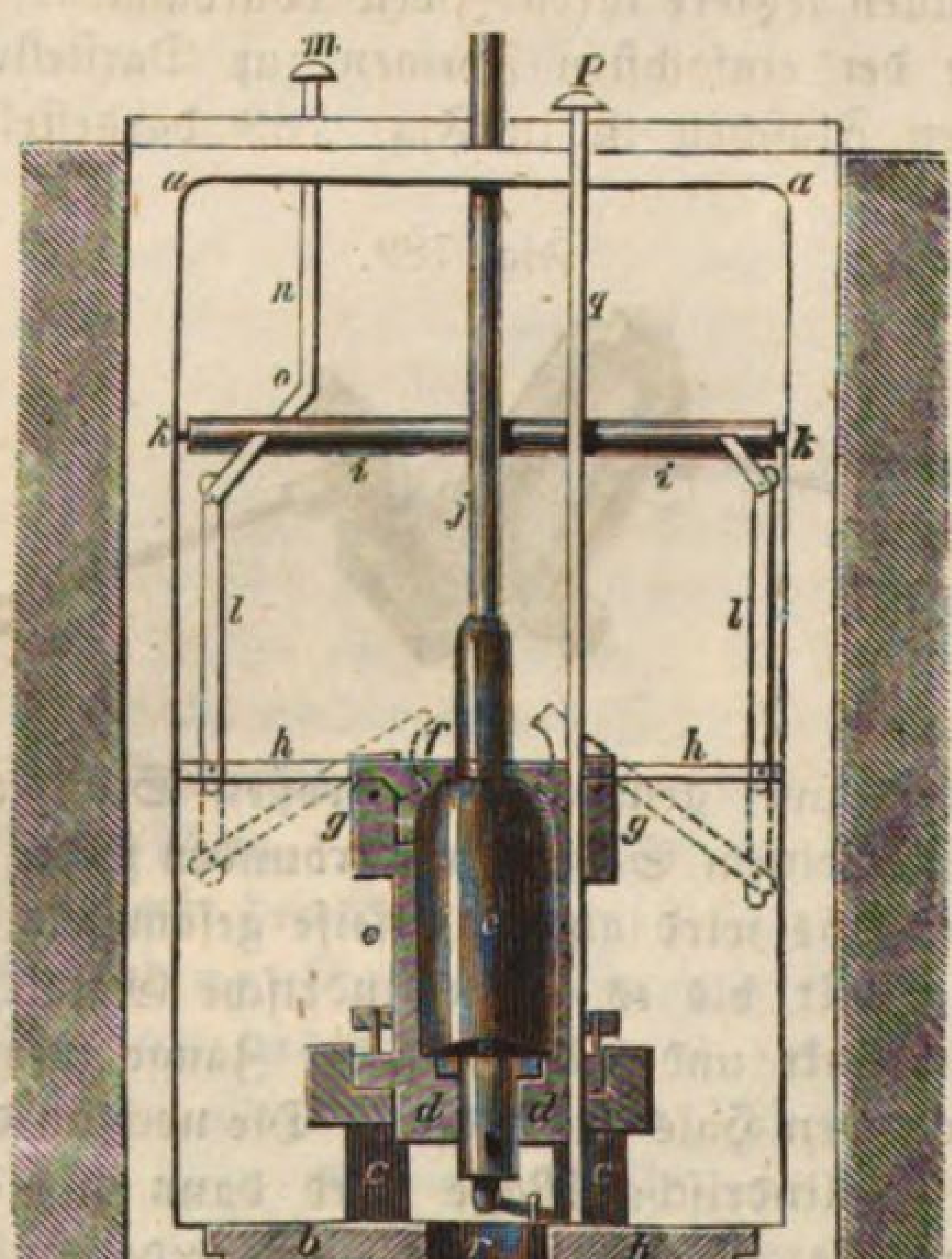
Fig. 790.



besteht aus einem Stücke D, zwei Theile BB entsprechen der oberen Wölbung und dem Halse. Die am Bauche befindliche Naht wird dadurch vermieden, nur am Halse befinden sich zwei leichte Streifen. Die Stücke BB werden durch eine Feder C von einander getrennt gehalten, durch die Hebel und die gebogene Stange E werden sie einander genähert, nachdem man das Glas eingeführt hat, indem man auf F mit dem Fuße tritt. Der Arbeiter bläst das Stück auf, zieht den Fuß zurück, das Gewicht A sinkt herab, öffnet die Form und die fertige Flasche kann herausgenommen werden.

Eine dritte Form, von Ricketts erfunden, ist in Fig. 791 dargestellt. Sie ist in einem Gestell aa in

Fig. 791.



einer Vertiefung des Fußbodens angebracht*). bb ist der Boden dieses Gestells mit einer Oeffnung r in der Mitte; auf vier Füßen cc steht die Flaschenform, welche aus dem Bodenstück dd, den Seitenwänden ee und zwei Obertheilen f besteht. Das Bodenstück d enthält eine Oeffnung, durch welche von unten ein Stempel eintritt, um den Boden der Flasche auszubilden. Die Obertheile f bewegen sich um Scharniere g und geben dem Halse seine Gestalt. hh sind Hebel, um die Theile f zu heben oder zu senken; ii eine horizontale Achse, welche mit ihren Enden in Lagern liegt und von welcher zwei Hebelarme kk ausgehen. ll sind Verbindungsstangen zwischen k und h. Durch das Gewicht der Arme k und der Stangen l werden die Obertheile f der Form geöffnet erhalten, wie die punktirten Linien angeben. Bei dieser Stellung wird mittelst der Pfeife j das halbaufgeblasene Glas in die Form gebracht. Der Arbeiter drückt dann mit einem Fuße auf den Knopf m, treibt dadurch die Stange n nieder, dreht mittelst derselben und des kurzen Hebelarmes o die Achse ii ein wenig um und bewirkt so die Schließung der Form durch ihre Obertheile f. Das Glas wird nun sogleich aufgeblasen, daß es die Form ausfüllt; dann tritt der Arbeiter auf den Knopf p, wodurch mittelst der Stange q und deren Mechanismus der schon erwähnte Stempel gegen den Boden der Flasche geschlagen wird, um diesem die richtige Gestalt zu geben.

Eine sehr beliebte Verzierung, welche man namentlich bei Luxusartikeln anbringt, sind wulstartige Erhöhungen auf der äußeren Oberfläche des Glases, die dem Glase wegen der ungleichen Stärke der Wandungen ein hohes Lichtbrechungsvermögen ertheilen. Die zur Darstellung dieser Gegenstände gebrauchte Form hat nur ungefähr ein Drittel so große Dimensionen wie der fertige Artikel erhalten soll. Das Glas wird zuerst auf die bekannte Weise vor der Pfeife gesammelt, man läßt die erste Menge jedoch weiter erkalten, als gewöhnlich

Fig. 792.



Fig. 793.

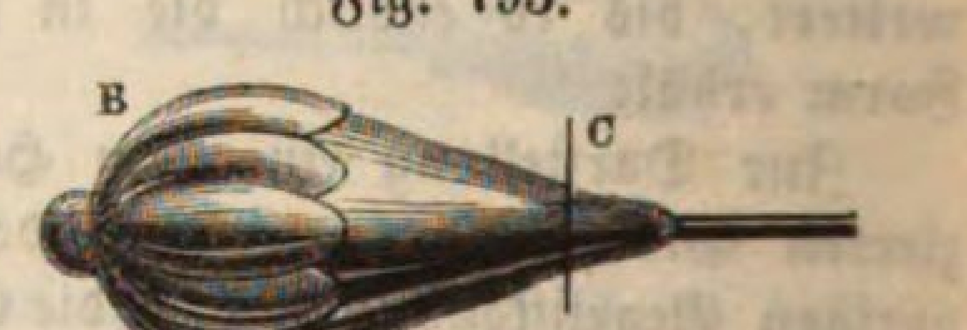


Fig. 794.

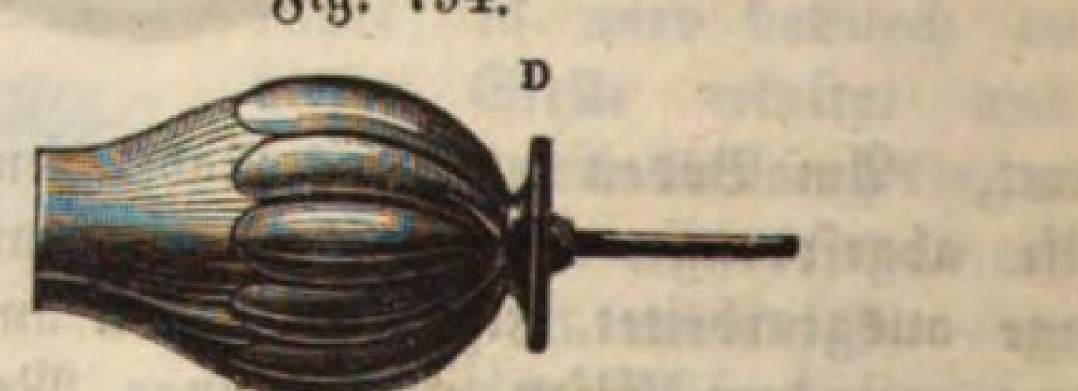


Fig. 795.



Fig. 796.

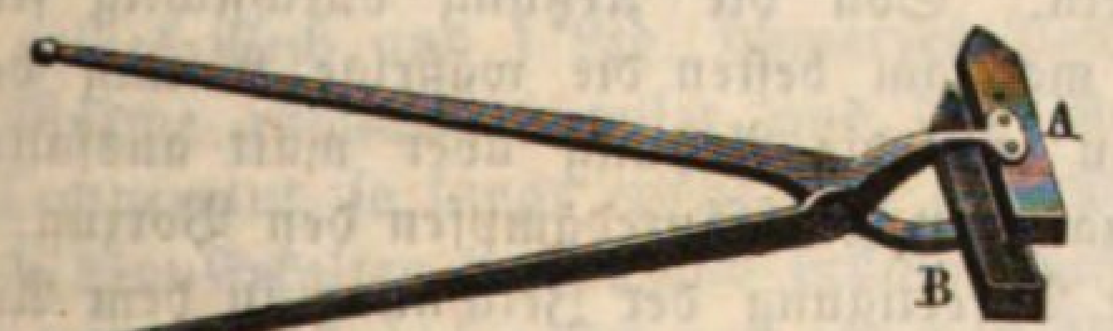


*) Karmarsch und Heeren's, Techn. Wörterbuch 2, 644.

üblich ist; sobald man die zweite Schicht Glas darüber gelegt hat, bringt man das Glas so heiß als irgend möglich in die Form Fig. 792. Die äußeren sehr heißen Theile dringen in alle Vertiefungen ein, sobald man nur gelinde aufbläst, während die inneren, durch die Abkühlung zäher gewordenen Theile ihre runde Form behalten. Gleich nach dem Aufblasen setzt man das Arbeitsstück in rasche Rotation, es erweitert sich dadurch, die Erhöhungen dehnen sich in ihren schwächsten Punkten, also da, wo sie einander begrenzen, aus und entfernen sich mehr und mehr von einander, Fig. 793. Nach dem Anwärmen bildet man den Fuß *D*, Fig. 794, sprengt die Pfeife bei *C*, Fig. 793, ab, erweitert die Oeffnung und sucht durch Centrifugalkraft den Bauch immer mehr zu erweitern und die Erhöhungen von einander zu entfernen. Vom Rande *E*, Fig. 795, wird nun das überflüssige Glas abgeschnitten, das Arbeitsstück nochmals möglichst stark erwärmt und durch eine letzte kräftige Umdrehung auf seine vollendete Form, Fig. 796, gebracht. Diese Methode der Fabrikation ist von Pellat eingeführt.

Die dritte Manipulationsmethode in der Fabrikation des Krystallglases ist das Pressen, eine amerikanische Erfindung, die darin besteht, daß man das weiche Glas in eine Form bringt und ihm mittelst eines Stempels, der mit Hebeln verbunden ist, seine Form ertheilt. Ein Hauptbedingniß des günstigen Erfolgs dieser Arbeit besteht darin, daß man gerade die richtige zur Füllung der Form erforderliche Menge Glas trifft und daß die Form eine nahe zur Rothgluth reichende Temperatur habe, weil sonst das Glas nicht den erforderlichen Glanz erhält; die Temperatur darf aber auch wieder nicht zu hoch gesteigert werden, weil die fertigen Gegenstände sonst an der Form haften würden, oder sich nicht herausnehmen lassen, ohne sich zu verbiegen. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß man mit solchen Formen nur massive Gegenstände darstellen kann, für diese eignen sie sich aber sehr gut und man gebraucht sie namentlich zur Anfertigung von Messerböcken, Glaszapfen für Kronleuchter u. dgl. Die einfachste Art einer solchen Form ist in Fig. 797 dargestellt. *B* ist der zur Aufnahme des Glases bestimmte Theil, *A* der

Fig. 797.



Stempel, welcher das weiche Glas in alle Vertiefungen eindrückt, sobald man beide Theile durch einen Druck auf die beiden Hebelarme nähert. Größere Gegenstände, wie z. B. die Arme von Wandleuchtern u. dgl., können auf ähnliche Weise gepreßt werden; man muß dann aber bedeutend stärkeren Druck anwenden, der durch kräftige Maschinen hervorgebracht wird.

Schleifen und Poliren des Krystallglases. Diese Operationen weichen insofern bedeutend von den früher beim Schleifen der Glasscheiben beschriebenen ab, als es dort darauf ankam, die ganze Oberfläche des Glases vollkommen gleichmäßig und eben zu machen, während durch das Schleifen des Krystalls die verschiedenartigsten Zeichnungen mit geraden, gebogenen Linien, Erhöhungen und Vertiefungen hervorgebracht werden sollen. Die Apparate müssen daher ganz anderer Art sein, sie nähern sich mehr den Instrumenten des Drechslers, doch unterscheiden sie sich auch von diesen wieder dadurch, daß der Drechsler sein Arbeitsstück rotiren läßt und diesem sein Instrument nähert; der Glasschleifer macht es umgekehrt, seine Instrumente sind flache Scheiben mit entweder stumpfen, scharfen oder zugespitzten Kanten, von den verschiedensten Größen, vom verschiedensten Material, von Stein, Eisen, Kupfer, Zinn, Holz, die an einer durch Dampfkraft betriebenen Welle befestigt sind und denen er sein Arbeitsstück nähert und so durch stärkere oder schwächere Bearbeitung flachere oder tiefere Linien hervorbringt. Ueber jeder Scheibe hängt ein trichterförmiges, unten mit einer feinen Oeffnung versehenes Gefäß, mit Schleifpulver und Wasser gefüllt. Zum Rohschleifen dienen eiserne oder steinerne Scheiben und feiner Sand, die kräftigsten Linien werden dadurch gebildet, sie sind dann aber noch rauh und matt und werden durch das Feinschleifen mit Smirgel geglättet. Den höchsten Glanz erhält das Glas erst durch das Poliren, welches zuerst mit einer Blei- oder Zinnscheibe, zuletzt aber mit Scheiben von Weidenholz ausgeführt wird. Als Polirpulver wendet man meistens Zinnasche an, ganz vorzüglich eignet sich aber dazu das Eisenoxyd oder Zinnoxyd, welches nach Vogel's Vorschrift durch gelindes Glühen der oxalsauren Salze des Eisens oder Zinns dargestellt wird.

Feinere Zeichnungen, wie Landschaften, Ansichten von Gebäuden u. dergl., findet man häufig auf Trinkgläsern, Pocalen; diese werden auf ganz ähnliche Weise eingeschliffen, nur müssen die Scheiben natürlich der Feinheit der Linien entsprechen und sind gewöhnlich nicht größer wie ein Zweipfennigstück; sie sind zum Rohschleifen gewöhnlich von Kupfer angefertigt, zum Feinschleifen und Poliren dienen dann Bleischeiben, die mit feinstem Smirgel und Wasser angefeuchtet werden. Die zartesten Linien werden mit kupfernen Stiften eingeschnitten.

Das Mattschleifen der Glasscheiben geschieht entweder schon bei der Fabrikation, indem man solche Scheiben, ohne sie zu poliren, in den Handel bringt, oder man spannt die geblasenen Scheiben in einen Rahmen, dem durch einen Mechanismus eine schwingende Bewegung ertheilt wird, und bedeckt die Scheibe mit scharfkörnigem Sande und Wasser; durch die anhaltende Bewegung werden die Sandkörner das Glas anfangs ritzen und nach und nach an der ganzen Oberfläche abschleifen. Auf ähnliche Weise werden die Glaskugeln der Moderateurlampen, welche äußerlich glatt sind, inwendig geschliffen. Man bringt in die Kugeln eine gewisse Menge Sand, verschließt die beiden Oeffnungen und packt eine Anzahl solcher Kugeln in eine Trommel, welche rasch um ihre Achse gedreht wird; der Sand verbreitet sich durch Centrifugalkraft über die ganze innere Oberfläche und schleift diese in kurzer Zeit matt.

Aetzen des Glases. Die mechanische Operation des Schleifens läßt sich in vielen Fällen durch eine chemische Operation, das Aetzen, ersetzen, namentlich in solchen Fällen, wenn nicht die ganze Fläche einer Scheibe oder eines anderen Gegenstandes matt gemacht werden soll, sondern wenn man Zeichnungen, Inschriften u. dergl. hervorbringen will. Die Aetzung des Glases beruht auf einer eigenthümlichen Wirkung, welche die Flußsäure — Fluorwasserstoffsäure HFl — auf die Silicate ausübt. Die Fluorwasserstoffsäure zersetzt nämlich sämmtliche Silicate, indem sie die Basen derselben in Fluorverbindungen, Fluorkalium, Fluorcalcium u. s. w. verwandelt, während sich ein anderer Theil des Fluors mit dem Silicium zu Fluorsilicium verbindet nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{KO\dot{S}iO_3}_{\text{Kalisilicat.}} + \underbrace{4\,HFl}_{\text{Fluorwasserstoffsäure.}} = \underbrace{KFl}_{\text{Fluorkalium.}} + \underbrace{SiFl_3}_{\text{Fluorsilicium.}} + \underbrace{4\,HO}_{\text{Wasser.}}$$

Das Fluorsilicium ist ein Gas, welches, sobald es mit Wasser in Berührung kommt, unter Abscheidung von Kieselsäure und Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt wird nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{3\,SiFl_3}_{\text{Fluorsilicium.}} + \underbrace{3\,HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{Si\,O_3}_{\text{Kieselsäure.}} + \underbrace{3\,HFl.2\,SiFl_3}_{\text{Kieselfluorwasserstoffsäure.}}$$

Die Fluorwasserstoffsäure stellt man dar, indem man Fluorcalcium — Flußspath — mit Schwefelsäure in gelinder Wärme zersetzt:

$$\underbrace{CaFl}_{\text{Fluorcalcium.}} + \underbrace{HSO_4}_{\text{Schwefelsäure.}} = \underbrace{HFl}_{\text{Fluorwasserstoffsäure.}} + \underbrace{CaSO_4}_{\text{Schwefelsaurer Kalk.}}$$

Die Flußsäure destillirt dann über und kann durch Abkühlung der Vorlage zu einer Flüssigkeit condensirt werden; gewöhnlich bringt man aber etwas Wasser in die Vorlage, welches die gasige Flußsäure mit großer Begierde absorbirt. Die Destillation kann nicht in Glasgefäßen ausgeführt werden, weil diese augenblicklich zerstört werden würden; auch die gewöhnlichen Metalle können nicht dazu gebraucht werden, denn die meisten derselben, selbst Silber und Kupfer, werden von der Fluorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Nur Gold und Platin werden durchaus nicht von der Fluorwasserstoffsäure angegriffen, aus diesen Metallen werden daher die Apparate zur Darstellung der Säure gefertigt. Für die meisten und zwar für alle technischen Zwecke kann man die Fluorwasserstoffsäure aber in Bleigefäßen darstellen, denn das Blei wird, sobald es mit der Flußsäure in Berührung kommt, mit einem sehr feinen Ueberzug von unlöslichem Fluorblei bedeckt, welcher dann das darunter liegende Metall vor weiterer Zerstörung schützt.

Die Dämpfe der Flußsäure sind der Gesundheit sehr nachtheilig; sie erzeugen, wenn sie mit den Händen in Berührung kommen, äußerst schmerzhafte Geschwüre, die nur langsam heilen. Man sollte daher alle Arbeiten mit dieser Säure unter einem stark ziehenden Schornsteine ausführen und die Hände durch Handschuhe schützen.

Die Aetzung des Gläses läßt sich auf drei verschiedene Weisen ausführen. Man ätzt entweder mit der wäßrigen Lösung der Flußsäure, oder mit ihren Dämpfen, oder mit der Mischung aus Fluorcalcium und Schwefelsäure. Die erste Methode wird wohl nur selten angewendet, am gebräuchlichsten sind die beiden letzten. Die Aetzung mit Flußsäuredämpfen läßt sich sehr gut ausführen, um die Scalen auf Thermometern, Eudiometern, gläsernen Maßstäben u. dgl. anzubringen. Zu dem Zweck überzieht man das Glas zuerst mit einem Deckgrund aus geschmolzenem Wachs und Terpentin, breitet diesen durch gelindes Erwärmen möglichst gleichförmig über das ganze Glas aus, läßt erkalten und schneidet die Theilung mit einem feinen Griffel in den Ueberzug ein, so daß das Glas an dieser Stelle freigelegt wird. Zum Entwickeln des Gases kann man sich sehr vortheilhaft einer der Länge nach aufgeschnittenen weiten Bleiröhre bedienen, deren Enden etwas in die Höhe gebogen sind, um das Ausfließen der Mischung zu verhindern. Die Röhre wird an den beiden Enden durch zwei Unterlagen gestützt, dann 1 Th. Flußspath und 3 Th. Schwefelsäure hineingebracht, beides durch Umrühren mit einem bleiernen Spatel wohl vermischt und mit einer Spirituslampe gelinde erwärmt. Sobald man an dem Aufsteigen dicker weißer Dämpfe bemerkt, daß die Entwicklung der Fluorwasserstoffsäure begonnen hat, legt man die Glasröhren mit der Theilung abwärts gerichtet über den Apparat und setzt sie wenige Minuten lang der Wirkung der Säure aus. Die Aetzung ist rasch beendet, sie fällt aber um so schärfer aus und greift um so tiefer in das Glas ein, je länger dieses mit den Dämpfen in Berührung blieb. Man braucht schließlich nur das Glas abzuwaschen, gelinde zu erwärmen und abzuwischen, um den Deckgrund zu beseitigen.

Die geätzten Theilungen zeichnen sich durch die Schärfe der Linien sehr vortheilhaft aus; die Arbeit ist sehr leicht auszuführen und gelingt stets, sobald man nur darauf achtet, daß die Röhren, während sie den Dämpfen ausgesetzt sind, nicht heiß werden, weil sonst der Aetzgrund schmelzen würde; dieses würde die Theilung zerstören und das Glas auf solchen Stellen, die nicht angegriffen werden sollen, freilegen.

Auf ganz ähnliche Weise kann man Zeichnungen auf Glasplatten ausführen. Man stellt den Deckgrund her und arbeitet mit dem Griffel alle Linien in denselben ein. Soll die Aetzung durchsichtig sein, dann wendet man am besten die wäßrige Lösung der Flußsäure an; soll die Aetzung aber matt ausfallen, dann giebt man den Flußsäuredämpfen den Vorzug.

Die Anfertigung der Zeichnung in dem Aetzgrunde ist eine mühsame Operation und erfordert um so viel mehr Aufwand an Zeit, da sie auf jedem einzelnen Gegenstande wiederholt werden muß. Um dieses zu umgehen, hat man mit günstigem Erfolge ein Druckverfahren eingeführt, mittelst dessen der Aetzgrund auf Papier gedruckt und von diesem auf das Glas übertragen wird. Zu diesem Zwecke wird nach L. Keßler auf einem lithographischen Stein die Zeichnung, welche auf dem Glase geätzt werden soll, mit einer Lösung von Asphalt in Terpentinöl dargestellt. Nach ein- bis zweistündigem Trocknen umgiebt man den Stein mit einem Wachsrande und ätzt mit schwacher Salzsäure

bis zu einer Tiefe von ½ Millimeter. Der ganze Stein wird dann mit einem aus 2 Th. Stearinsäure, 3 Th. Asphalt und 3 Th. Terpentinöl bestehenden Aetzgrunde überzogen und durch einen Schaber die erhabenen Stellen frei gelegt. So vorbereitet bedeckt man den Stein mit einem Blatt geglätteten Halbseidenpapiers und bringt ihn in die lithographische Presse, wodurch der Deckgrund auf das Papier übertragen wird. Diesen Druck legt man in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, legt ihn dann auf das Glas, gleichviel ob eben oder in Hohlform, und zieht das Papier ab, worauf der Deckgrund auf dem Glase haften bleibt und die bedeckten Stellen vor der Einwirkung der Flußsäure schützt.

Vor einiger Zeit sah man häufig netzähnliche Zeichnungen auf Fensterscheiben, welche diesen ein schleierartiges Ansehen gaben, sie von außen undurchsichtig machten und dennoch das Hindurchsehen von innen nicht verhinderten. Diese Zeichnungen lassen sich leicht darstellen, indem man ein der Zeichnung entsprechendes Gewebe mit Fett tränkt, dieses auf die Scheibe legt und sie nachher den Flußsäuredämpfen aussetzt. Alle Stellen, welche dadurch mit Fett bedeckt wurden, werden durchsichtig bleiben, während die übrigen von der Säure schwach matt geätzt werden.

Die Mischung von Flußspath und Schwefelsäure wendet man namentlich dann an, wenn man größere Flächen zu ätzen hat, wie z. B. bei der Darstellung der matten Scheiben für die Camera obscura. Man nimmt, wenn die Aetzung sehr fein werden soll, eine Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser, läßt sie erkalten und rührt so viel von dem feingepulverten Flußspath hinzu, daß die Flüssigkeit die Consistenz der Milch erhält, trägt diese auf die Tafel auf und läßt bei einer Temperatur von 40 bis 50° eintrocknen. Sollte die Aetzung zu schwach ausfallen, so wiederholt man sie zwei- oder dreimal. Man erhält so eine Scheibe, die weit zarter und gleichförmiger ist, als man es durch Schleifen erreichen kann.

Die Aufschriften auf Reagensgläser werden sehr zweckmäßig eingeätzt, indem man die Schrift und den Rand mittelst einer Patrone mit Aetzgrund deckt und den Zwischenraum, der also matt werden soll, mit der breiförmigen Masse von Flußspath und verdünnter Schwefelsäure überzieht. Den Deckgrund stellt man dar, indem man 4 Lth. Wachs, 4 Lth. Asphalt, 1 Lth. gelbes Pech und 1 Lth. schwarzes Pech bei gelinder Wärme zusammenschmilzt und das Ganze bei dieser Temperatur so lange erhält, bis eine Probe davon nach dem Erkalten spröde und brüchig wird. Diese Masse wird in Camphin gelöst und mit dem Pinsel aufgetragen.

Eine eigenthümliche Methode der Glasätzung wurde vor ungefähr 15 Jahren von Boettger und Bromeis entdeckt und unter dem Namen Hyalographie eingeführt. Sie wenden ein Aetzmittel an, welches, ohne merklich an Kraft zu verlieren, zu hundert Aetzungen gebraucht werden kann und der Gesundheit nicht im Geringsten schädlich ist. Ihr Verfahren ist Geheimniß geblieben, es wird aber in der k. k. Staatsdruckerei zu Wien angewendet, um Platten für die Druckerpresse zu gewinnen, die den Stahl- und Kupferplatten durch die Zartheit und Schärfe der Linien vorzuziehen sind. Sie haben nur den Nachtheil ihrer Zerbrechlichkeit; um diesen zu umgehen, vervielfältigt man die Platten in Wien auf galvanischem Wege und erlangt so von einer geätzten Glasplatte mit geringem Kostenaufwand eine beliebig große Anzahl Kupferplatten.

Optisches Glas. Die Linsen der Teleskope, Mikroskope und anderer optischer Instrumente bestehen aus zwei verschiedenen Glassorten, aus Flintgas und Kronglas, sie sind daher eine Combination von bleihaltigem und bleifreiem Glas. Man wendet diese doppelten Gläser an, weil das Bleiglas zwar im hohen Grade das Vermögen hat, die Lichtstrahlen zu brechen, aber auch dabei die für den Optiker unangenehme Eigenschaft besitzt, daß die verschieden gefärbten Lichtstrahlen nicht gleichmäßig gebrochen werden. Das durch eine Bleiglaslinse gesammelte Bild ist daher mit in verschiedenen Farben spielenden Umrissen umgeben, wodurch eine genaue Beobachtung sehr erschwert wird. Diesem Uebelstande hilft man ab, indem man ein zweites Glas von Kronglas in unmittelbare Berührung mit dem Flintglase bringt; das Kronglas hat zwar kein so starkes Lichtbrechungsvermögen wie das Flintglas, es hebt aber die durch dieses bewirkte Zerstreuung der Lichtstrahlen auf und liefert ein mit scharfen Begrenzungen umgebenes — achromatisirtes Bild. Für die achromatischen Gläser wählt man gewöhnlich eine Linse von Kronglas und setzt diese mit einem planconcaven Flintglase zusammen, oder man nimmt zwei Kronglaslinsen und schiebt zwischen beide ein biconcaves Flintglas ein.

Die richtige Form der Linsen wurde im Jahre 1753 von Dollond in Gemeinschaft mit Euler und Klingenstierna berechnet und durch viele Versuche festgestellt; es blieben aber noch zwei wichtige Probleme zu lösen, — die chemische Beschaffenheit des Glases und die Hebung der mechanischen Schwierigkeiten der Fabrikation. Die letzteren sind die größten Hindernisse, an denen schon Viele gescheitert sind. Reinheit des Glases, vollkommen gleichmäßige Färbung oder richtiger vollkommene Farblosigkeit, Durchsichtigkeit und Lichtbrechungsvermögen lassen sich von geschickten Glasfabrikanten erhalten; es ist aber unendlich viel schwieriger, eine vollkommene Gleichmäßigkeit in der Structur des Glases zu erlangen, und die an allen Stellen gleiche Zusammensetzung des Glases ist gerade ein Hauptbedingniß zur Darstellung guter Linsen. Die Schwierigkeit wird hauptsächlich durch das ungleiche specifische Gewicht der verschiedenen Silicate hervorgerufen. Beim Schmelzen lagern sich die schwersten Silicate am Boden des Hafens ab, die leichteren schwimmen an der Oberfläche; andere sind leichter schmelzbar wie die übrige Masse des Glases; andere erstarren früher wie der Rest. Dadurch entsteht beim Erkalten eine ungleiche Structur dieses Glases, die Lichtstrahlen fallen durch Medien von verschiedener Dichtigkeit, werden im Glase auf verschiedene Art gebrochen und liefern dann verzerrte und mangelhafte Bilder.

Früher hielt man die Darstellung der Flintglasmasse für den schwierigsten Theil der Aufgabe; jetzt ist man indessen in dieser Fabrikation so weit fortgeschritten,

daß man selbst über große Massen des Glases verfügen kann; es macht dem Optiker jetzt weit mehr Mühe, sich das Glas zu den großen Kronglaslinsen zu verschaffen. Das Kronglas erfordert zur Schmelzung eine weit höhere Temperatur als das Flintglas, versucht man den Schmelzpunkt durch Zusatz von Alkalien zu erniedrigen, so bekommt man ein Glas, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht und deshalb für Teleskopgläser völlig unbrauchbar ist; die Menge der Alkalien darf aber auch nicht zu gering sein, weil das Glas sonst beim Abkühlen der Entglasung zu sehr ausgesetzt ist.

Die Aufmerksamkeit der Optiker und Glasfabrikanten war lange Zeit fast ausschließlich auf die Darstellung des Flintglases gerichtet, es gelang ihnen aber selten, fehlerfreie Stücke von irgendwie großen Dimensionen darzustellen, selbst die damals so berühmten Macquer Roux zu St. Gobain und Annt zu Langres konnten keine Linsen von einem Durchmesser von mehr als 3 bis 3½ Zoll darstellen. D'Artigue's Gläser hatten ebenfalls keine größeren Dimensionen. Es war daher ein großer Fortschritt, als es Guinand, einem Uhrmacher bei Neufchatel, gelang, große Gläser zu erhalten. Er vereinigte sich mit Fraunhofer, bildete seine Kunst in Gemeinschaft mit diesem in der Anstalt zu Benedictbeuren weiter aus und brachte nach kurzer Zeit Linsen von 9 Zoll Durchmesser in den Handel. Nach dem Tode Guinand's und Fraunhofer's ging ihr Geheimniß auf die beiden Söhne des Ersteren und auf v. Utzschneider über. Der Letztere setzte die optische Anstalt zu Benedictbeuren fort, der ältere Sohn Guinand's etablirte ein ähnliches Institut in der Nähe von Neufchatel, der jüngere Sohn vereinigte sich mit Bontemps, einem der Directoren der Glasfabrik zu Choisy-le-Roy. Sie hatten anfangs keine günstigen Erfolge und zogen deshalb den Mitdirigenten der Glashütte, Herrn Thibeaudeau, hinzu; ihren gemeinschaftlichen Bemühungen gelang es dann endlich im Jahre 1828, fehlerfreie Scheiben von 12 bis 14 Zoll Durchmesser darzustellen. Seit der Zeit war die Fabrikation des optischen Glases in regelmäßigem Betriebe. Im Jahre 1848 legte Bontemps wegen der politischen Verhältnisse des Landes seine Stellung zu Choisy-le-Roy nieder und folgte einer Einladung der Gebrüder Chance zu Birmingham. Mit diesen zusammen hat Bontemps jetzt Flintglasmassen von 29 Zoll Durchmesser und einem Gewicht von 200 Pfd., und Krongläser von 20 Zoll Durchmesser geliefert.

Die wesentlichste Verbesserung der Fabrikation, welche durch den älteren Guinand eingeführt wurde, bestand darin, daß er die geschmolzene Glasmasse längere Zeit umrührte und dadurch die sämmtlichen Silicate innig vermischte und die Abscheidung der schwereren verhinderte. Dieses wurde streng geheim gehalten, trotzdem kamen Andere, und namentlich Prechtl, auf dieselbe Idee; nach ihm soll man die Vermischung der verschiedenen schweren Glasmassen dadurch bewirken, daß man einen kleinen Schmelzhafen anwendet, diesen mit einem etwas größeren Hafen bedeckt und beide von Zeit zu Zeit umkehrt, so daß die Glasmasse aus dem unteren in den oberen fließt; er sagt aber selbst, es möchte wohl zweckmäßiger sein, die Glasmasse durch Umrühren zu vermischen, und schlug vor, dazu einen eisernen, mit Platin überzogenen Rührer anzuwenden. Eine Reihe von Jahren später (1840) überlieferte Bontemps und zwei Monate später der jüngere Guinand das Geheimniß der Oeffentlichkeit, wobei es sich dann zeigte, daß der Rührapparat in einem Cylinder aus Hafenmasse bestand und mittelst einer eisernen Stange bewegt wurde.

Der Glassatz Bontemps' besteht aus:

100	Kilogr.	Sand,
100	„	Mennige,
30	„	reinem kohlensaurem Natron.

Guinand's Mischung ist:

225	Th.	Sand,
225	„	Mennige,
52	„	kohlensaures Kali,
4	„	Borax,
3	„	Salpeter,
1	„	Braunstein,
1	„	Arsenik,
89	„	Glasbrocken.

Die Apparate Bontemps' und Guinand's unterscheiden sich kaum von einander, Bontemps' Hafen ist etwas höher als Guinand's, der Erstere wendet einen glatten Thoncylinder zum Rühren an, der Letztere legt um den Cylinder noch einige scheibenförmige Ringe, um die Mischung zu befördern. Wegen dieser geringen Verschiedenheiten wollen wir auch hier nur Bontemps' Ofen in Fig. 798 im Durchschnitt und in Fig. 799 im Grundriß darstellen.

Der bedeckte Hafen B steht auf der hohen Bank A, und zwar so, daß er rings vom Feuer umgeben ist und sich gerade im Brennpunkte der Flamme befindet. Der untere Theil des Hafens wird dadurch verhältnißmäßig am stärksten erhitzt; dieses hat den Vortheil, daß durch die Erhitzung der unteren Schichten geringe Strömungen in der Masse entstehen und eine Circulation befördert wird. Das Feuer brennt auf zwei Rosten, die durch die Schürlöcher DD mit Kohlen versehen werden. Der Hafen wird durch eine große Thür, die in der Höhe der Bank angebracht ist, ein- und ausgebracht. Dieser Thür gegenüber befindet sich ebenfalls in der Höhe der Bank eine Oeffnung I, durch welche man beim Einbringen des weißglühenden Hafens eine Zange steckt, um den Hafen leichter handhaben zu können. Der Zug wird durch sechs kurze Schornsteine GG vermittelt, diese münden unter einem weiten Mantel, der die Hitze in den Hauptschornstein abführt. Das Hauptarbeitsloch ist mit H bezeichnet, vor demselben liegt eine Walze L, auf der die Hakenstange K ruht, wenn man sie in den Thoncylinder cd gesteckt hat, um die Glasmasse umzurühren.

Nachdem der weißglühende Hafen in den Ofen gebracht ist, setzt man einen doppelten Deckel vor die Mündung, um keinen Rauch eindringen zu lassen, und feuert drei Stunden lang, um Hafen und Ofen möglichst zu erhitzen. Nach Verlauf dieser Zeit entfernt man die Deckel und trägt 10 Kilo Glassatz ein, nach

einer Stunde kommt die zweite Beschickung mit 20 Kilo Satz, nach zwei darauf folgenden Stunden die dritte Beschickung mit 40 Kilo Satz hinzu. Vor dem Hinzu-

Fig. 798.

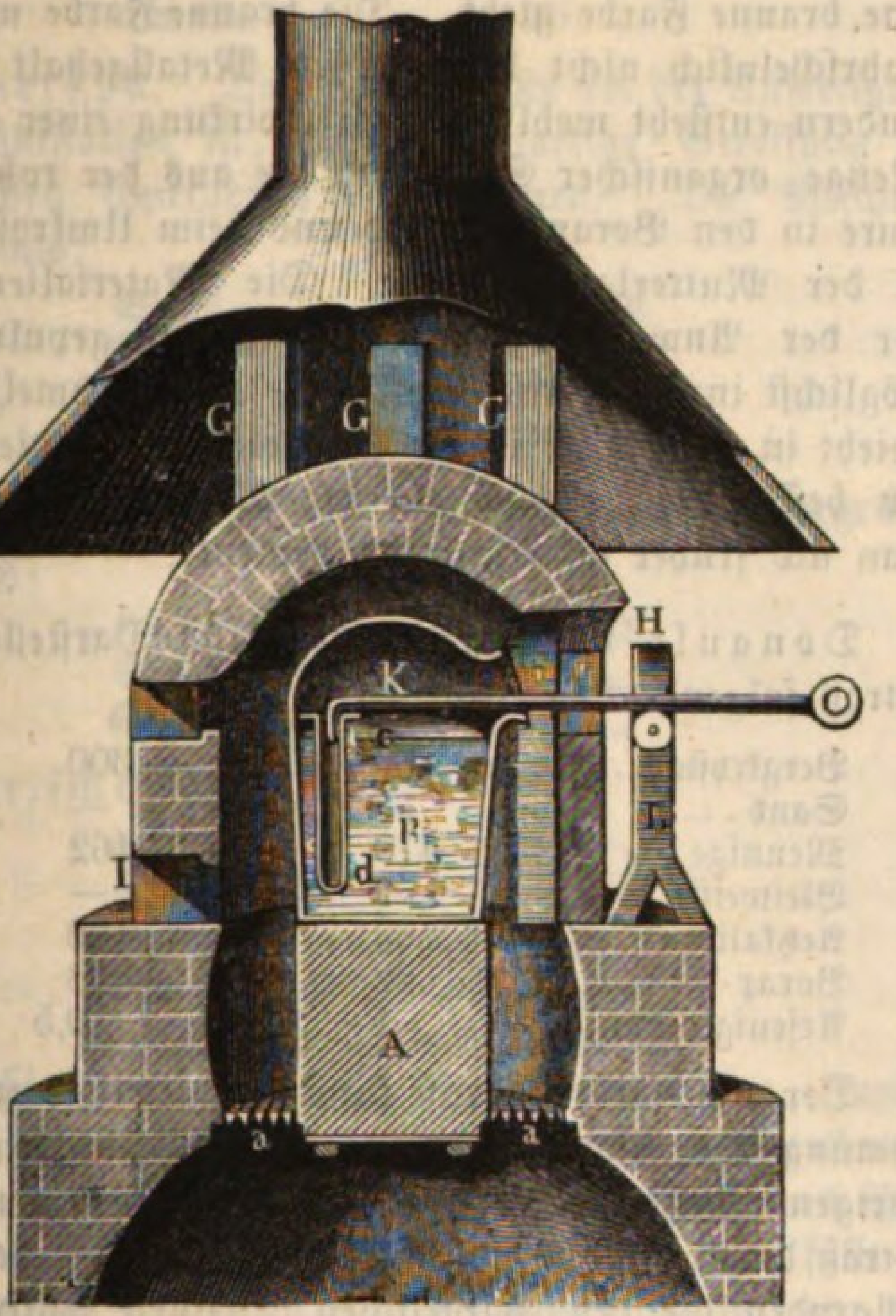
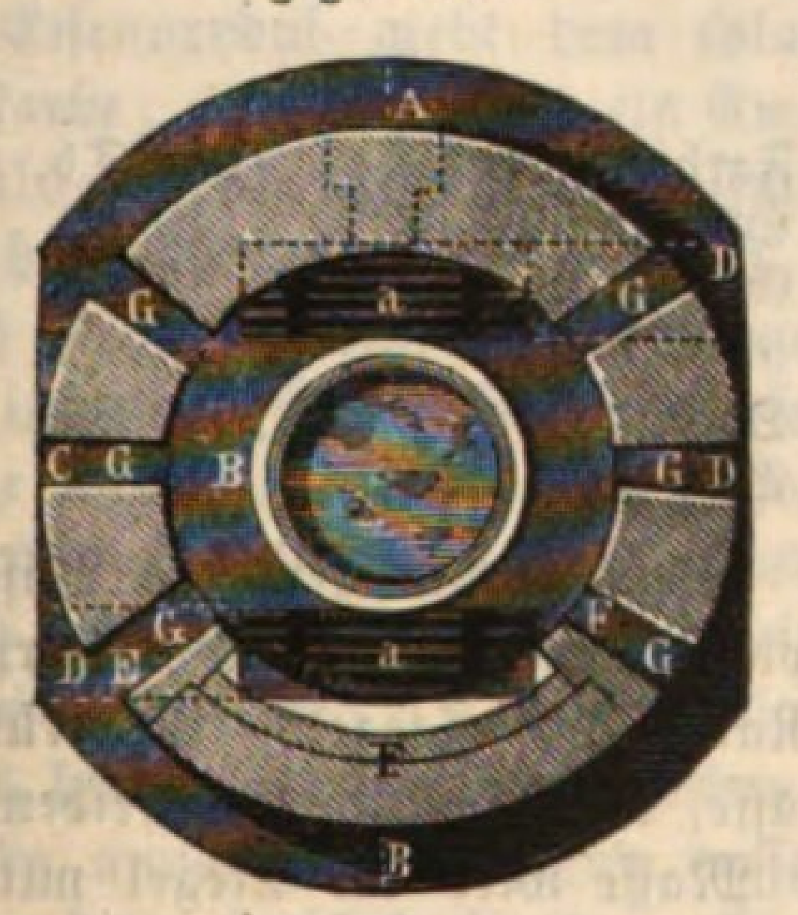


Fig. 799.



fügen einer neuen Quantität wartet man jedesmal den Zeitpunkt ab, wo das Feuer völlig klar brennt und keinen Rauch mehr ausstößt, weil dieser sonst leicht in den Hafen gelangen könnte. Nach ungefähr 10 Stunden ist die ganze Mischung von 230 Kilo eingetragen, man läßt dann 4 Stunden lang den Hafen verschlossen, um völlige Schmelzung eintreten zu lassen. Die ganze Masse ist dann mit Gasblasen erfüllt, sie wallt noch ziemlich stark; um diese Zeit bringt man den weißglühenden Cylinder ein und rührt kräftig um; nach drei Minuten ist die Stange weißglühend, man entfernt sie und lehnt den Thoncylinder dabei gegen den Ansatz des Hafens. Die Deckel werden wieder vorgesetzt und von Neuem fünf Stunden lang gefeuert, dann wird wieder gerührt, wobei man die Stange, sobald sie weißglühend wird, durch eine neue ersetzt. Sind auf diese Weise sechs Stangen verbraucht, so verschließt man den Hafen, bedeckt die Rosten mit einer starken Schicht von Kohlen, verringert den Zug so viel wie möglich, um die Temperatur des Hafens zu erniedrigen, weil man gefunden hat, daß dadurch stets noch eine Gasentwicklung herbeigeführt wird. Nach zwei Stunden ist diese Operation beendigt, es wird wieder stark geschürt, der Hafen erreicht die höchste Temperatur, die der Ofen hervorzubringen im Stande ist, nach fünf Stunden ist das Glas vollkommen dünnflüssig, man beobachtet keine Blasen mehr. In diesem Zeitpunkte beginnt aber die Ablagerung der verschiedenen schweren Bleisilicate, man beginnt daher das Hauptrühren, senkt den Thoncylinder ein, wechselt eine Stange nach der anderen, verringert das Feuer und rührt so lange, bis die Masse anfängt dickflüssig zu werden. Der Thoncylinder und die Stangen werden nun entfernt, alle Oeffnungen und Schornsteine des Ofens dicht verschlossen und der Ofen dem allmäligen Erkalten überlassen.

Nach acht Tagen wird die Thür aufgebrochen, der Hafen herausgenommen und zerschlagen. Das Glas bildet dann gewöhnlich eine zusammenhängende Masse, von der sich die Wände des Hafens leicht ablösen lassen. Um das Glas untersuchen zu können, schleift man die beiden sich einander gegenüber liegenden Flächen des Glases ab und kann dadurch leicht etwaige Fehlstellen entdecken. Finden sich solche, so zerschneidet man den Glasblock mit der Säge in Scheiben von solcher Dicke, daß alle schlechteren Stellen in die äußeren Theile der Scheiben fallen, weil diese beim späteren Schleifen ohnehin entfernt werden. Die Glasmasse ist häufig in kleinere Stücke zersprungen, diese werden in einem Muffelofen erwärmt und unter einer Form gepreßt, um ihnen gleich annähernd die Form der Linse zu geben.

Die Mischung zum Kronglase hat folgende Zusammensetzung:

	Nach Bontemps.	Nach Guinand.
Sand	120	400
Potasche	35	160
Soda	20	—
Borax	—	20
Kreide	15	—
Mennige	—	20
Arsenik	1	—
Braunstein	—	1

Die Operationen in der Fabrikation dieses Glases sind denen der Flintglasfabrikation vollkommen ähnlich.

Lange bevor die Arbeiten Bontemps' und Guinand's bekannt wurden, ernannte die Society of Arts zu London (im Jahre 1824) eine Commission, um womöglich die Schwierigkeiten der Flintglasfabrikation zu heben. Die Commission bestand aus den Herren Faraday, Herschel, Dollond und Roget; sie kamen bei ihren Versuchen, die theils in Faraday's Laboratorium, theils auf der Glashütte des Herrn Pellat ausgeführt wurden, zu dem richtigen Schlusse, daß die Schwierigkeiten mehr in den mechanischen Operationen, als in der chemischen Zusammensetzung des Glases zu suchen und zu überwinden seien, ohne indeß im Stande zu sein, eine wirkliche Verbesserung in der Fabrikation

einzuführen. Faraday schlug später vor, ein Glas durch Schmelzung von

104 Th. Bleioxyd,
24 „ Kieselsäure,
25 „ Borsäure

in Platingefäßen unter fortwährendem Umrühren mit dem Platinspatel darzustellen. Dieses Glas wurde unter dem Namen Faraday's schweres Glas viel besprochen, es hatte vorzügliche Eigenschaften, kam aber nie zur allgemeinen Anwendung.

Bei der Weltausstellung zu London erregte ein neues optisches Glas die allgemeine Aufmerksamkeit. Es war von Maës zu Clichy bei Paris angefertigt und unterschied sich vom Flintglase dadurch, daß ein großer Theil des Bleioxyds durch Zinkoxyd vertreten und daß es reich an Borsäure war. Bei der Anfertigung optischer Apparate sollte dieses Zinkglas aber nicht das Flintglas, sondern das Kronglas ersetzen, weil es die Farben des Lichtstrahls noch weniger zerstreute als dieses. Es erfüllte seine Zwecke so vollkommen, daß die Jury dem Darsteller die erste Medaille zuerkannte. Die Fabrikation des Zinkglases ist aber keine neue Erfindung, sie wurde früher schon von Döbereiner vorgeschlagen und später, im Jahre 1837, den Engländern Clay und Smith patentirt. Vgl. S. 1310.

Straß. Dieses ist die letzte Art des eigentlichen Glases, welche wir noch zu betrachten haben; es bildet die Grundlage zur Darstellung der künstlichen Edelsteine und ist ein sehr bleireiches Kaliglas, welches sich vor allen übrigen Glasarten durch sein hohes Lichtbrechungsvermögen auszeichnet. In neuerer Zeit sind in der Fabrikation dieser künstlichen Edelsteine so bedeutende Fortschritte gemacht, daß es schwer fällt, die Imitationen von echten Steinen zu unterscheiden; sie besitzen ein Feuer, einen Glanz, der dem des echten Diamants sehr nahe kommt. Die Kunst des Glasfabrikanten leistet in dieser Hinsicht Großes, aber in den Eigenschaften des Glases ist ein Nachtheil begründet, der die künstlichen Edelsteine doch nie zu allgemeinerer Anwendung kommen lassen wird; denn das bleireiche Glas ist zu weich, um der Abnutzung zu widerstehen; ein Pariser Brillantring wird nach wenigen Monaten unscheinbar, die Facetten schleifen sich ab und man bemerkt dann, daß man für wenig Geld auch nur ein Stück gewöhnliches Glas gekauft hat!

Von Donault Wieland wurden sehr schätzenswerthe Mittheilungen über die Fabrikation des Straß gemacht, die auch in die Lehrbücher von Dumas und Brechtl übergegangen sind. Nach ihm ist ein Hauptbedingniß des glücklichen Erfolgs bei diesen Operationen die absolute Reinheit der Materialien. Die Kieselsäure wird am besten in Form von gepulvertem Bergkrystall angewendet, weil dieser vollkommen frei von Eisen zu erhalten ist. Das kohlensaure Kali muß chemisch rein sein, Donault nimmt statt dessen sogar das theure, mit Alkohol gereinigte Aetzkali; Dumas schlägt vor, statt des kohlensauren salpetersaures Kali zu benutzen, weil man dieses leicht durch wiederholte Krystallisation reinigen kann. Die Mennige muß aus Blei dargestellt sein, welches keine Spur von Eisen enthält. Außer diesen Materialien giebt man dem Straß gewöhnlich einen Zusatz von Borax. Dieses Salz muß ebenfalls mehre Male umkrystallisirt sein, um es zu reinigen, da der rohe im Handel vorkommende Borax dem Glase eine braune Farbe giebt. Die braune Farbe wird aber wahrscheinlich nicht durch einen Metallgehalt bewirkt, sondern entsteht wohl durch Einwirkung einer geringen Menge organischer Substanz, die aus der rohen Borsäure in den Borax übergeht und beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge bleibt. Die Materialien müssen vor der Anwenduug auf das Feinste gepulvert und möglichst innig gemischt werden. Die Schmelzung geschieht in großen hessischen Schmelztiegeln; diese sollen sich besser dazu eignen als die Porzellantiegel, deren man sich früher in Frankreich bediente.

Donault Wieland giebt zur Darstellung des Straß folgende Verhältnisse:

Bergkrystall	300	—	300	—
Sand	—	300	—	300
Mennige	470	—	462	—
Bleiweiß	—	514	—	512
Aetzkali	163	96	168	96
Borax	22	27	18	27
Arsenige Säure	1	1	0,5	1

Der ungefärbte Straß kann unmittelbar zur Nachahmung des Diamants dienen. Die Imitationen der übrigen Edelsteine werden dargestellt, indem man dem Straß durch Zusammenschmelzen mit verschiedenen Metalloxyden die den natürlichen Steinen entsprechende Färbung ertheilt. Donault giebt dazu folgende Vorschriften:

Topas.

Farbloser Straß .. 1000 Th.
Spießglanzglas ... 40 „
Goldpurpur ...... 1 „

oder:

Straß .... 1000 Th.
Eisenoxyd .... 10 „

Rubin. Beim Schmelzen der Mischung für Topas mit Spießglanzglas und Goldpurpur bildet sich häufig am Rande des Tiegels eine trübe, nur durchscheinende Masse, die in dünnen Scheiben roth erscheint. 1 Th. dieser Masse wird im Tiegel mit 8 Th. Straß zusammengeschmolzen und 20 Stunden lang in Rothgluth erhalten. Nach dem Erkalten erhält man dann ein gelbes Glas, welches durch Umschmelzen vor dem Löthrohr rubinroth wird. Weniger schöne Rubine lassen sich aus

Straß .... 1000 Th.
Manganoxyd ..... 25 „

darstellen.

Smaragd. Die grüne Farbe dieses Steins wird durch einen Zusatz von Kupferoxyd und Chromoxyd nachgeahmt. Durch Beimischung von etwas Smalte oder Eisenoxyd kann man die Farbe beliebig ins Bläuliche oder Gelbliche nüanciren:

Straß .... 1000 Th.
Kupferoxyd...... 8 „
Chromoxyd ..... 0,25 „

Saphir. Die blaue Farbe dieses Steins wird dem Straß durch einen Zusatz von Smalte gegeben. Die Mischung wird in einem verschlossenen Tiegel 30 Stunden lang im Feuer erhalten. Die Verhältnisse sind:

Straß	1000 Th.
Smalte	15 „

Amethyst. Das Schwierigste bei der Anfertigung dieser Imitation ist, die sammetartige Streifung des natürlichen Amethystes nachzuahmen. Die Mischung besteht aus:

Straß	1000 Th.
Manganoxyd	8 „
Kobaltoxyd	5 „
Goldpurpur	0,2 „

Aquamarin. Ein Smaragd von meergrüner Färbung:

Straß	1000 Th.
Spießglanzglas	7 „
Kobaltoxyd	0,4 „

Syrischer Granat.

Straß	1000 Th.
Spießglanzglas	500 „
Goldpurpur	4 „
Manganoxyd	4 „

Gefärbtes Glas. Die verschiedenen Farben werden dem Glase durch Zusatz gewisser Metalloxyde ertheilt. Je nach der Quantität der Oxyde, je nach ihrer Mischung, je nach der Temperatur und Zeit fällt die Färbung des Glases verschieden aus, selbst mit ein und demselben Metall kann das Glas unter gewissen Umständen die sämmtlichen Farben des Spectrums annehmen. Das Eisenoxydul giebt dem Glase gewöhnlich eine grüne Farbe; vermischt man ein Email mit Eisenoxyd, so erhält es eine purpurrothe Farbe; wird die Temperatur beim Einbrennen zu hoch gesteigert, so verändert sich die Purpurfarbe in Orange. Ein Stückchen Eisen, in einen Glashafen geworfen, färbt die Masse orange bis gelb. Bei sehr hoher Temperatur kann das grüne Flaschenglas blau werden. Ein mit Mangan roth gefärbtes Glas kann nach einander braunroth, gelb und grün werden. Ein farbloses, manganhaltiges Glas kann nach wenigen Wochen am Licht eine röthliche Farbe annehmen, während dasselbe Glas, im Dunkeln verwahrt, farblos bleibt. Ein goldhaltiges Glas ist nach dem ersten Schmelzen vollkommen farblos; es bleibt farblos, so lange es verarbeitet wird, es bleibt sogar farblos nach dem Erkalten. Bringt man das Glas dann vor das Arbeitsloch oder in einen geheizten Ofen, so sieht man zuerst die Ränder schwach rosenroth anlaufen, die Farbe breitet sich rasch über den Gegenstand aus, sie wird dunkler, nimmt immer mehr an Intensität und Feuer zu, bis sie zuletzt schön rubinroth erscheint. Schmilzt man das rothe Goldglas zum zweiten Male und steigert die Hitze dabei zu sehr, so erhält man ein leberfarbenes Glas; hält man aber die richtige Hitze, so ist das Glas nach dem langsamen Erkalten wieder farblos und kann durch Anwärmen von Neuem roth gefärbt werden. Läßt man das Goldglas plötzlich abkühlen, so erscheint es farblos und kann durch kein Anwärmen wieder gefärbt werden.

Wie soll man diese Erscheinungen erklären? Man nimmt an, die verschiedenen Oxydationsstufen ertheilten dem Glase verschiedene Färbungen; wir sehen dieses beim Kupfer, das Oxyd bringt eine grüne, das Oxydul eine rothe Farbe hervor. Aehnlich scheint es beim Eisen zu sein, das Eisenoxydul bewirkt grüne, das Eisenoxyd gelbe Farben. Wodurch entsteht aber die purpurrothe und blaue Farbe, welche eisenhaltige Gläser unter gewissen Umständen zeigen? Die rothe Farbe des Goldglases soll nach Rose durch ein Goldoxydulsilicat entstehen, nach Schubarth soll das Gold in höchst fein vertheiltem Zustande im rothen Glase vorhanden sein. Das Farblos- und Rothwerden des Goldglases soll nach Anderen durch abwechselnde Oxydation und Reduction des Goldsilicats bedingt sein. Worin liegt der Grund des Farbigwerdens des Manganglases unter dem Einfluß des Sonnenlichtes? Es kann keine Oxydation des Mangans sein, denn die Hälfte des Glases, welches im Dunkeln liegt, bleibt farblos, obgleich es ebenso der Luft ausgesetzt ist. Wir bemerken ebenso ein Violettwerden manganhaltiger Fensterscheiben, welches ebenfalls durch Oxydation des Manganoxydulsilicats bewirkt werden soll; wie kann aber eine Oxydation im Innern des Glases stattfinden? Die Chemie reicht nicht aus, um diese Vorgänge zu erklären; die verschiedenen angeführten Erklärungen haben in einem Falle Wahrscheinlichkeit, im anderen stehen ihnen aber Erfahrungen direct gegenüber, die ihre Grundlosigkeit beweisen. Uns scheint es am wahrscheinlichsten, daß verschiedene Molecularzustände, verschiedene Anordnungen der kleinsten Theilchen, der Atome der Glasmasse die Färbung bedingen, und daß diese Molecularzustände namentlich von der ganzen Behandlung des Glases, der Temperatur, der Schmelzzeit abhängig sind. Diese Hypothese wurde zuerst von Bontemps*) aufgestellt, und wenn sie auch keine bestimmte Erklärung giebt, so hat man doch keinen Beweis für ihre Unrichtigkeit.

Das Färben des Glases ist eine außerordentlich schwierige Operation, zu der die Wissenschaft verhältnißmäßig wenig Anleitung geben kann, sie muß in der Praxis erlernt werden, jeden Vorgang dabei muß man mit größter Genauigkeit studiren, den ganzen Proceß auf das Sorgfältigste beobachten, die Temperatur des Ofens genau reguliren und bei der Verarbeitung den richtigen Zeitpunkt beachten, wann die Masse gerade ihre richtige Färbung erlangt hat. Aus diesen Gründen sind auch nur wenige Hütten im Stande, ein wirklich schönes farbiges Glas zu liefern, die meisten böhmischen Hütten haben darin einen so bedeutenden Ruf erlangt, daß sie lange Zeit ohne Concurrenten waren, und noch jetzt liefern sie die schönsten Gläser, namentlich ihr Goldrubinglas wird von keinem anderen Fabrikanten in ähnlicher Vollkommenheit dargestellt.

Das Glas wird in manchen Fällen in seiner ganzen Masse gefärbt, häufig sind aber die Farben so intensiv, daß das Glas dadurch vollkommen undurchsichtig werden würde. In diesem Falle überzieht man das farblose Glas mit einer dünnen Schicht des gefärbten

*) Philos. Magaz. 35, 439; Erdmann's Journ. 49, 175; Dingler's polytechn. Journ. 115, 431.

Glases und ertheilt dem farbigen Gegenstande dadurch jede beliebige Tiefe des Tons, ohne seiner Durchsichtigkeit zu schaden. Letztere Operation nennt man das Ueberfangen des Glases. Das Ueberfangen geschieht auf drei verschiedene Weisen. Der Bläser taucht seine Pfeife zuerst in den Hafen mit farbigem Glase, nimmt eine gewisse Menge davon heraus, bläst es etwas auf und sammelt dann so viel farbloses Glas, wie zur Darstellung des Gegenstandes erforderlich ist, indem er die Pfeife mit der daran haftenden farbigen Glasmasse in einen zweiten Hafen mit farblosem Glase taucht. Nach Vollendung des Arbeitsstückes hat man dann einen Gegenstand von der dem Glassatz entsprechenden Farbe, von einem Ton, der tiefer oder heller ist, je nachdem man mehr oder weniger des gefärbten Glases angewendet hatte. Werden Verzierungen darin eingeschliffen, so bleibt der farbige Grund unberührt, weil die Schleifscheiben nur in das weiße Glas eindringen; will man aber z. B. eine farblose Zeichnung auf farbigem Grunde darstellen, so ändert man das Verfahren in so fern ab, als man zuerst das farblose Glas vor der Pfeife sammelt und dieses dann in den Hafen mit gefärbtem Glase taucht. Beim Schleifen solcher Gegenstände wird die äußere gefärbte Schicht fortgenommen, jeder Einschnitt legt das farblose Glas frei.

Nach einer anderen Methode schmilzt man sich einen Vorrath von farbigem Glase, bildet hieraus starke Glasstäbe — Zapfen — und verwahrt diese bis zum augenblicklichen Gebrauch. Das farblose Glas wird dann auf die gewöhnliche Weise vor der Pfeife gesammelt, ein anderer Arbeiter schneidet ein entsprechend großes Stück des Zapfens ab, heftet es an sein Eisen und erwärmt es im Feuer, bis es sich leicht verarbeiten läßt. Darauf heftet er es an die farblose Masse, entfernt sein Eisen und breitet das farbige Glas möglichst gleichförmig auf dem farblosen Glase aus. Es ist dazu viel Uebung erforderlich, weil dabei leicht Unebenheiten entstehen, welche später als dunklere Stellen erscheinen würden; ein geschickter Arbeiter wird aber selten einen Fehlgriff thun. Es ist dies die Methode, welche gewöhnlich in Böhmen angewendet wird.

Das dritte Verfahren wird namentlich häufig in England ausgeführt. Es besteht darin, daß man zuerst von farbigem Glase eine Hülle, von der Form einer länglichen Kugel darstellt. Die Kugel wird an der der Pfeife zunächst liegenden Stelle abgeschnitten und in einem Gestell auf dem Fußboden befestigt. Der Arbeiter sammelt darauf das farblose Glas, bringt dieses in die Hülle, bläst gelinde auf, so daß das farblose Glas sich ganz gleichmäßig an das gefärbte anschmiegt. Nach dem Anwärmen legen sich die Ränder der Hülle bis an die Pfeife und die ganze Glasmasse bildet dann nur noch ein Ganzes, welches auf gewöhnliche Weise weiter verarbeitet wird.

Gelbes Glas. Die gelbe Farbe wird dem Glase durch einen Zusatz von Kohle, Antimon, Silber oder Uran ertheilt. Das mit Kohle gefärbte Glas hat keine schöne Farbe, das Gelb ist mehr oder weniger schmutzig und ohne allen Glanz.

Die durch Kohle oder überhaupt durch organische Substanzen bewirkte gelbe Farbe des Glases beruht nach Splitgerber*) auf der Bildung von Schwefelalkalien, welche sich durch die Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natron des Salzes oder auf die in der angewendeten Soda oder Potasche stets als Verunreinigung enthaltenen schwefelsauren Salze gebildet werden. Solches Glas hat bei einer Dicke von 4 Millimeter die Eigenschaft, bei schwachem Rothglühen nach 10 bis 15 Minuten vollständig undurchsichtig zu werden, so daß es schwarz erscheint, bei stärkerem Erhitzen, bei anfangender Erweichung nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an. Ob dieses darauf beruht, wie Splitgerber annimmt, daß der Schwefel des Schwefelmetalls in die dem freien Schwefel eigenthümliche rothe und schwarze Modification übergeht und bei stärkerem Erhitzen wieder in die gelbe Modification des gewöhnlichen Schwefels verwandelt wird, ist wohl fraglich.

Das Spießglanzglas, durch Rösten und Schmelzen des Schwefelantimons erhalten, ertheilt dem Glase eine weit schönere Farbe. Der Ton dieses Glases läßt sich in Orange abändern, wenn man eine größere Menge Spießglanzglas anwendet und etwas Eisenoxyd hinzufügt. Die Kohle und das Spießglanzglas werden vor dem Schmelzen dem Glassatze zugemischt, bei der Anwendung des Silbers muß man aber auf eine andere Weise verfahren. Das zu färbende Glas wird erst vollständig verarbeitet, die Gegenstände werden erst vollendet und dann mit einer Mischung von Chlorsilber und einer anderen nicht schmelzbaren Substanz, z. B. Thon, überzogen und so in einer Muffel gelinde erhitzt. Das Silber wird dabei vom Glase aufgenommen, die beigemengte Substanz kann nach dem Einbrennen auf mechanischem Wege entfernt werden. Das mit Silber gefärbte Glas besitzt eine außerordentlich schöne Farbe, die je nach der Menge des angewendeten Silbers vom zartesten gelblichen Hauch bis zum Sattgelben gesteigert werden kann. Sie fällt namentlich dann schön aus, wenn das Glas einen nicht zu geringen Gehalt von Thonerde hat. Das Uranoxyd ertheilt dem Glase eine sehr schöne grünlich gelbe Farbe; bei dem billigen Preise, zu welchem dieses Oxyd jetzt im Handel zu haben ist, findet es immer mehr Anwendung; das Uranglas ist mit Recht seiner Schönheit wegen beliebt. Um eine schöne goldgelbe Farbe zu erhalten, wendet man auf 6 Ctnr. Glassatz 3 Pfd. Uranoxyd an.

Rothes Glas. Die rothe Farbe wird dem Glase entweder durch Kupferoxydul oder eine Goldverbindung ertheilt. Das Kupferoxydul wendet man gewöhnlich in Form von Kupferhammerschlag an; dieser besteht fast aus dem reinen Oxydul, ohne eine irgendwie bedeutende Beimischung von Kupferoxyd. Um letzteres vollständig in Oxydul überzuführen, mischt man ihm eine gewisse Menge Weinsteinkohle, Ruß oder Eisenfeile zu; dieses ist erforderlich, weil das Kupferoxyd dem Glase eine grüne Farbe giebt. Es ist sehr vortheilhaft, zuerst den farblosen Glassatz zu schmelzen und dann erst das Kupferoxydul hinzuzufügen, man braucht dann auf 100 Th. Glassatz nur 0,2 Th. Oxydul an-

*) Poggendorff's Ann. 95, 472; Dingler's polytechn. Journ. 138, 292.

zuwenden, um ein tiefrothes Glas zu erhalten, welches so dunkel ist, daß es ganz undurchsichtig erscheint. Das so gefärbte Glas wird nur zum Ueberfangen benutzt.

Bei der Anfertigung dieses Glases ereignet es sich leicht, daß die rothe Farbe in Grün umschlägt — das Durchgehen des Glases —; man kann dann die richtige Farbe aber wiederherstellen, indem man etwas Eisenfeile zusetzt oder indem man das geschmolzene Glas mit einem hölzernen Stabe umrührt.

Die Anwendung des Kupfers war schon den Alten bekannt, Plinius beschreibt sie in seiner Historia naturalis Buch 36, Cap. 66 ausführlich. Die weit schönere Färbung mit Gold kam erst im vorigen Jahrhundert in Gebrauch. Wir verdanken Kunkel, der die Glashütte auf der Pfaueninsel bei Berlin leitete, die ersten Anweisungen darüber. Sein Verfahren wurde lange geheim gehalten und blieb Eigenthum der Glashütte; diese wurde später nach Zechlin verlegt und ging in den Besitz des Regierungsraths Metzger über, welcher im Jahre 1836 die Kunkel'sche, vom 9. Juli 1738 datirte Vorschrift der Oeffentlichkeit übergab. Sie lautet:

Richtiger Rubinsatz auf einen Ducaten.

Den Ducaten ganz klein und dünn geschlagen, in kleine Stücke geschnitten und in ein kleines Kölbchen gethan, ein Loth Scheidewasser, drei Loth Spiritus salis und ein Quentchen Salmiak auf das Gold gegossen und in die Wärme gestellt, bis es auflöst.

Erstlich nimmt man ein Loth gutes englisches oder Nürnberger Zinn, auch in ein Kölbchen und gießt fünf Loth ein Quentchen Scheidewasser, $1\frac{1}{2}$ Loth Salzwasser hinzu, und so löst es sich auf.

Zweitens. Dann nimm eine gläserne Flasche, gieße vier Maß reines Brunnenwasser darein und den ganzen Satz in die Flasche, das aufgelöste Gold und Zinn. Hierzu nimm

$2\frac{1}{4}$ Pfd. feinen Sand,
1 Pfd. gut geläuterten Salpeter,
$\frac{1}{2}$ Pfd. Borax,
2 Lth. Arsenik,
2 Lth. rothen Weinstein.

Drittens. Schränke und rühre es wohl 1 bis 5 Mal. Hiernach nimm einen reinen Topf, vorher ausgekocht und mit reinem Wasser getrocknet, danach thue alle Species hinein, setze es zu einem Kohlenfeuer und rühre es während des Kochens wohl durch einander mit einer hölzernen Keule oder Löffel, bis es nach und nach eingekocht ist, so nimm Alles heraus, fein rein nimm das Pulver oder die Materie, nimm so viel guten Krystall, der nicht gefärbt gewesen, sondern vorher ausgeschränkt worden ist, so schwer als die ganze Materie oder Pulver, und menge das Glas wieder zu Pulver durch einander in einem Tiegel, der vorher rein verglast ist. Wenns lauter ist und läuft zu Schwarz an, nimmt man mehr von dem geschränkten Krystall und rührt es unter einander, bis die Couleur gut ist. Das Anlaufen muß im Aschofen geschehen, mit fettem Kienholz und recht in Acht genommen, daß es nicht schmelzt oder springt.

Probatum est.

Ehe dieses Verfahren bekannt war, wußte man, daß die Färbung des Glases durch den Goldpurpur des Cassius bewirkt werde, welcher entsteht, indem man Goldlösung mit Zinnchloridlösung vermischt. Es ist aber außerordentlich schwer, ein gleichförmiges Präparat zu erhalten, die damit gemachten Versuche fielen meistens ungenügend aus. Dieses veranlaßte den Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen, eine Prämie für die beste Bereitungsmethode des Goldpurpurs und des Rubinglases auszusetzen. Der Preis wurde von Fuß in Schönebeck gewonnen. Er fand, daß die Anwendung des Cassius'schen Purpurs vollkommen überflüssig sei, indem sich die Farbe ebenso gut durch bloßen Zusatz von Goldchloridlösung herstellen lasse.

Fuß arbeitet nach folgendem Verfahren:

5 Th. Quarz,
8 „ Mennige,
1 „ Salpeter,
1 „ Potasche

werden geschmolzen, ausgeschöpft, abgeschreckt und gepocht. Diese Substanz ist die Grundlage für das weitere Verfahren und wird Schmelze genannt. Zur Darstellung des Rubins versetzt man

1 Pfd. Schmelze mit
3 Lth. krystallisirtem Borax,
$\frac{3}{4}$ Quentchen Zinnoxyd,
$\frac{3}{4}$ „ Antimonoxyd und
Auflösung von $\frac{1}{80}$ Ducaten.

Diese Mischung wird im Tiegel geschmolzen und zwölf Stunden lang auf einer nicht zu hohen Temperatur erhalten. Nach dieser Zeit nimmt man den Tiegel aus dem Ofen, läßt ihn im Kühlofen erkalten und zerschlägt die Masse in Stücke. Das Glas hat dann, wenn es richtig ausgefallen ist, eine topasgelbe Farbe, die sich aber beim Anwärmen rasch in das schönste Rubinroth verändert. Früher glaubte man, das Glas müsse, um die rothe Farbe zu entwickeln, angeräuchert, d. h. in einer stark rußenden Flamme erhitzt werden, und zu dem Zweck erhielt die Glashütte auf der Pfaueninsel das Privilegium, sich die schönsten Kienstämme in den königlichen Forsten schlagen zu dürfen. Nach den Versuchen von Fuß ist dieses aber durchaus nicht erforderlich, das Glas läuft eben so gut in der Hitze des Arbeitsloches, wo nie Rauch sein darf, an.

Das nach dem Verfahren von Fuß dargestellte Glas eignet sich sehr gut zur Darstellung von Glasgegenständen bei Anwendung von Formen, wie z. B. zur Imitation von Edelsteinen. Es läßt sich aber nicht aus dem Hafen an der Pfeife verarbeiten, weil es zu flüssig ist. Die folgende Mischung giebt aber ein Glas, welches unmittelbar aus dem Hafen verarbeitet werden kann.

Die Schmelze besteht aus:

20 Pfd. Sand,
16 „ Mennige,
2 „ ungarischer Potasche,
$2\frac{1}{2}$ „ Salpeter.

Von dieser Schmelze werden 20 Pfd. mit

1 Pfd. 28 Lth. Borax,
$3\frac{3}{4}$ „ Zinnoxyd,
$3\frac{3}{4}$ „ Antimonoxyd,
Auflösung von $\frac{26}{80}$ Ducaten

vermischt. Das so bereitete Glas läuft beim Anwärmen mit der schönsten Rubinfarbe an.

Nach Pohl*) läßt sich Rubinglas, welches nicht zum Ueberfangen bestimmt ist, sondern als massives Farbenglas verarbeitet werden soll, mit gewöhnlichem Weißglassatz darstellen, dem man auf 70 Pfd. Sand 2 Ducaten Goldlösung zugesetzt hat; derselbe wird bei der Schmelzung behandelt wie gewöhnliches Weißglas. Die böhmischen Compositionsbrenner schmelzen den Rubin in Töpfen, früher in Krügen, welche, nachdem das Gemenge eingebracht ist, mit einem Thondeckel versehen und mit Lehm verstrichen werden. Der Topf wird in einen irdenen unglasirten Napf gestellt, welcher bis zur halben Höhe des Topfes reicht und $^3/_4$ bis 1 Zoll ringsum absteht. Der Zwischenraum, sowie der Boden werden mit grobem Sande ausgefüllt, sonst zerreißen die Töpfe in der Hitze von dem Druck des schweren Inhalts. Das Gemenge zum Rubin besteht aus: 33 Pfd. Sand, 63 Pfd. Mennige, 2 Pfd. Potasche, 5 Pfd. Salpeter, 7 Loth Antimon, 60 Pfd. gestoßener Abfälle vom Rubin und 1 Ducaten Goldlösung. Die Goldlösung wird stark verdünnt, erst nach und nach mit den Händen unter eine kleine Menge des Satzes gemischt, dies Quantum mit einer größeren Menge wieder durchgearbeitet und erst dieses dem Rest des Satzes zugemischt. Wenn die Töpfe in den eigens dazu construirten Ofen eingesetzt sind, wird etwa 6 bis 7 Stunden langsam gefeuert, der Ofen ist dann so weit erwärmt, daß binnen einer Stunde Schmelzhitze gegeben werden kann. Nach 11 bis 12 Stunden läßt man das Feuer ausgehen und nach dem Erkalten nimmt man die Töpfe heraus, die etwa zur Hälfte voll Rubin sind, welcher meist weiß, gelblich, manchmal schon roth aussieht.

Blaues Glas. Seine Farbe wird ihm stets durch Kobaltoxyd ertheilt, selten wendet man aber das reine Kobaltoxyd an, sondern wählt das im Handel fertig vorkommende Kobaltglas, die Smalte, ein sehr intensiv blaugefärbtes Glas, welches nur dem farblosen Glase beigemischt zu werden braucht, um diesem eine hinreichend tiefe Farbe zu ertheilen.

Grünes Glas wird entweder mit Kupferoxyd oder mit Chromoxyd gefärbt. Zwei Theile Oxyd werden auf hundert Theile Glasmasse angewendet. Die mit Chromoxyd dargestellte Farbe ist schöner als die des Kupferoxyds. Schattirungen des Grüns in Blau oder Gelb lassen sich durch Zusatz von Smalte oder Spießglanzglas erhalten.

Schwarzes Glas. Das schwarze Glas ist seiner Natur nach vollkommen undurchsichtig, weil es alle Lichtstrahlen absorbirt, diese Undurchsichtigkeit erlangt man dadurch, daß man dem Glase eine verhältnißmäßig große Masse stark färbender Metalloxyde zusetzt, man wählt dazu eine Mischung von Eisenoxydul, Zaffer (Kobaltglas) und Kupferoxydul, oder Braunstein, Zaffer und Kupferoxydul. Ein ordinaires schwarzes Glas wird durch einen großen Zusatz von Basalt zur gewöhnlichen Mischung für grünes Hohlglas erzeugt.

*) Polytechn. Journ. 175, 384.

Weiße undurchsichtige oder durchscheinende Gläser. Man unterscheidet je nach dem Grade von Undurchsichtigkeit drei Arten dieser Gläser: Emaille, Milchglas und Alabasterglas. Die Emaille haben wir in einem besonderen Artikel beschrieben. Das Milchglas besteht aus irgend einem weißen Glase, dem eine gewisse Quantität Knochenasche zugesetzt ist; der phosphorsaure Kalk derselben wird durch die Schmelzung der übrigen Materialien nicht zersetzt und bleibt als undurchsichtige fein vertheilte Masse in dem Glase. Aus Milchglas werden namentlich Lampenkuppeln u. dergl. gefertigt. Das Alabasterglas, welches neuerdings vielfach zu Luxusgegenständen, Bowlen u. dergl. verarbeitet wird, ist ein Kali-Kalkglas mit geringem Gehalt an Knochenerde, aber überschüssiger Kieselsäure.

Wasserglas. Früher nahm man an, das Glas bestehe aus Kieselsäure und Alkali, und betrachtete die übrigen Bestandtheile, namentlich den Kalk, als ganz unwesentlich, bis Fuchs nachwies, daß man allerdings durch Zusammenschmelzen von Alkalien und Kieselsäure eine glasige Masse erhalte, die sich aber von wirklichem Glase dadurch unterscheidet, daß ihr gerade die wesentlichste Eigenschaft des Glases vollkommen abgeht, daß ihr die Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluß der Feuchtigkeit vollständig fehlt. Das Silicat der Alkalien ist in so fern gänzlich verschieden vom gewöhnlichen Glase, daß es in kochendem Wasser vollkommen löslich ist; um an diese Eigenschaft zu erinnern, gab Fuchs ihm den Namen Wasserglas.

In der Technik wendet man sowohl das Kalisilicat, wie auch das Natronsilicat oder auch eine Mischung von beiden an.

Das Kalisilicat gewinnt man nach Fuchs' Anweisung durch Zusammenschmelzung von

45 Pfd. Quarz,
30 „ Potasche,
3 „ Holzkohlenpulver.

Die glasige, durch überschüssige Kohle dunkel gefärbte Masse wird gepocht und einige Zeit lang der Luft ausgesetzt. Sie zieht dabei Feuchtigkeit an, die fremden Salze wittern zum Theil aus und können durch Waschen mit kaltem Wasser, worin die rohe Schmelze nur sehr langsam löslich ist, ausgewaschen werden. Das Silicat wird darauf in kochendes Wasser eingetragen, es löst sich darin vollkommen auf und bildet, wenn die Lösung eine gewisse Concentration angenommen hat, eine syrupartige fadenziehende Flüssigkeit.

Das Natronsilicat wird auf ähnliche Weise dargestellt.

Man schmilzt
45 Pfd. Quarz,
23 „ calcinirte Soda,
3 „ Holzkohlenpulver

oder

100 Th. Quarz,
60 „ wasserfreies Glaubersalz,
20 „ Holzkohle.

Leichter kann man das Wasserglas erhalten, wenn man amorphe Kieselsäure, die sich in der Natur in Form

von Feuerstein in großen Massen findet, in Aetzlauge löst. Dieses Verfahren wendet Kuhlmann in großem Maßstabe an. Er bringt die zerschlagenen Feuersteine mit Aetzlauge in einen Kessel und erhitzt sie darin so lange unter einem Druck von 6 bis 8 Atmosphären, bis das Kali oder Natron vollkommen mit Kieselsäure gesättigt ist. Dieselbe Methode ließ sich Ransome für England patentiren. Nach Liebig bereitet man das Wasserglas auf einfache Weise, indem man die Lüneburger Infusorienerde, Kieselpanzer von vorweltlichen Thieren, mit Aetzlauge kocht; sie löst sich darin leicht auf und bildet die rohe Lösung von Wasserglas. Nach Liebig löst man 74,5 Th. calcinirte Soda in der fünffachen Menge kochendem Wasser und erhält die Flüssigkeit nach Zusatz von 42,5 Th. gebranntem Kalk, der vorher mit Wasser gelöscht ist, so lange im Sieden, bis ein kleiner Theil der klaren Flüssigkeit, mit einer Säure vermischt, nicht mehr aufbraust. Nach dem Absetzen des Kalkes wird die klare Flüssigkeit mit einem Heber abgezogen, der Kalk nochmals mit Wasser ausgekocht, beide Flüssigkeiten werden vereinigt und abgedampft, bis sie ein spec. Gew. 1,15 haben. In die kochende Lauge werden nach und nach 120 Th. der feingepulverten Infusorienerde eingetragen; nachdem diese sich gelöst hat, fügt man drei Liter Kalkwasser hinzu. Es entsteht dadurch ein brauner Niederschlag, welcher die der Infusorienerde beigemengten organischen Stoffe aus der Lösung entfernt. Die vom Niederschlag abgegossene Lösung erstarrt, nachdem sie bis zur Syrupsconsistenz abgedampft ist, beim Erkalten zu einer schwach gelblich gefärbten Gallerte, die an der Luft vollkommen eintrocknet und sich leicht in heißem Wasser löst.

120 Th. Infusorienerde liefern 240 bis 250 Th. Gallerte, welche 47 Th. wasserfreies Natronwasserglas und 53 Th. Wasser enthält. Das trockne Wasserglas hat folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kieselsäure	72,9	74,39
Natron	27,1	24,65
	100,0	99,04

Zwölf Unzen Infusorienerde mit 36,3 Unzen Kalilauge von 1,135 spec. Gew. auf dieselbe Weise behandelt, liefern 23 Unzen Gallerte, die 59 Proc. trocknes Kaliwasserglas und 41 Proc. Wasser enthalten. Das trockne Kaliwasserglas besteht aus:

Kieselsäure	64,1	68,98
Kali	35,9	32,07
	100,0	101,05

Fuchs empfahl schon im Jahre 1825 das Wasserglas zu mannigfachen Anwendungen. Er überzog das Holzwerk und Leinen des Münchener Theaters damit, um es vor Verbrennung zu schützen; er wies nach, daß es ein vortreffliches Bindemittel für Steine sei, daß rauhe Steinarten dadurch vollkommen festgemacht werden könnten; er wies nach, daß es den Leim bei der Bereitung der Malerfarbe ersetzen könnte; er erfand eine neue Art der Malerei, die Stereochromie, welche die Frescomalerei ersetzen sollte, welche alle Vorzüge derselben besaß, aber nicht ihre Nachtheile der leichten Zerstörbarkeit theilte. Alle seine Versuche, seine Bemühungen blieben lange Zeit unbeachtet, erst wenige Jahre vor seinem Tode war es ihm vergönnt, den Lohn der Anerkennung zu finden. Kaulbach vereinte sich mit ihm und zeigte den Werth der Stereochromie in der Schaffung der weltberühmten Wandmalerei im Berliner Museum. Die übrigen Anwendungen wurden zuerst in Frankreich ausgebeutet und die deutsche Erfindung kam von dort, durch die Arbeiten Kuhlmann's vielfach erweitert, zu uns zurück. Jetzt fängt man an die Wichtigkeit zu erkennen, jährlich werden Tausende von Centnern Wasserglas dargestellt.

Die bedeutendste Anwendung des Wasserglases, die namentlich von Kuhlmann eingeführt wurde, ist in der Architektur. Legt man ein Stück Kreide, vorher mit Wasser befeuchtet, in eine Wasserglaslösung, so verliert die Kreide nach wenig Tagen alle ihre Eigenschaften, sie ist nicht mehr abfärbend, sie ist nicht mehr weich, sondern fest und hart und nimmt eine schöne Politur an. Das Wasserglas ist von der Kreide absorbirt, die Kieselsäure lagert sich in den Poren ab und macht diese undurchdringlich für Feuchtigkeit. Aehnlich verhalten sich alle rauhen Bausteine. Ein Kalkverputz der Wände wird durch einen Ueberzug von Wasserglas vollkommen wasserdicht und erhärtet so weit, daß man ihn nachher mit der Bürste und heißem Seifenwasser abwaschen kann. Es eignet sich daher vorzüglich zur Dichtung der Wände von Bodenräumen, Kellern und solchen Localitäten, welche dem Einfluß der Feuchtigkeit ausgesetzt sind, es muß aber angewendet werden, ehe die Mauern von Feuchtigkeit durchdrungen sind. In größtem Maßstabe hat man das Wasserglas bei den Bauten des neuen Louvre und verschiedenen Baulichkeiten des Kriegsministeriums in Paris benutzt. Kuhlmann befürchtete, die Auswitterung der Kalisalze, welche bei Anwendung des Wasserglases nach einiger Zeit entstehen, könnte den Baulichkeiten Schaden thun. Er schlug daher vor, den Ueberzug nach dem Festwerden mit einer schwachen Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure zu überwaschen, wodurch die Kalisalze unlöslich gemacht werden. Nach Fuchs ist dieses aber nicht erforderlich, man braucht die Auswitterungen nur anfangs einige Male mit einem feuchten Schwamme oder durch Bespritzen mit Wasser fortzunehmen und dieses zu wiederholen, wenn sie sich nochmals wieder einstellen sollten.

Ein fetter Kalk läßt sich nach Zusatz der erforderlichen Menge Sand durch Befeuchten mit Wasserglaslösung augenblicklich in hydraulischen Mörtel verwandeln.

In der Kattundruckerei gebraucht man das Wasserglas zur Fixirung des Ultramarins, es ersetzt also das theure Albumin.

Das Wasserglas läßt sich nach Kuhlmann mit Vortheil zur Glasmalerei verwenden. Die damit angeriebenen Farben lassen sich direct mit dem Pinsel auftragen und verbinden sich innig mit dem Glase. Die

so dargestellten Malereien, von denen Kuhlmann bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung zu Wien Proben vorlegte, haben denselben Glanz und dasselbe Feuer, wie die Bilder, auf denen die Farben in der Muffel eingebrannt sind. Die Wasserglasmalerei kann daher mit Erfolg mit der gewöhnlichen Glasmalerei in Concurrenz treten und wird sich sicherlich immer mehr einbürgern, je mehr die Künstler sich damit beschäftigen werden. Die Ausführung der Malerei ist dem geübten Künstler eben so leicht und einfach, wie wenn er sein Gemälde auf Leinwand oder Holz darstellte*).

*) Literatur über Wasserglas: Fuchs, Dingler's polytechn. Journ. 17, 465; 142, 365, 427; Kuhlmann, 137, 288, 358, 436; 139, 368; Pettenkofer, Stereochromie 113, 217; Barlow 133, 250; Gall 139, 370; 140, 441; Buchner 143, 45; Liebig 143, 210; Ransome 145, 289.

Stohmann.

Glycerin.

Glycerin. — Geschichtliches. Die Mehrzahl der im Thier- und Pflanzenreiche auftretenden Fette wurden früher als Verbindungen gewisser organischer Säuren mit einem basischen Körper angesehen, der bisher nicht isolirt werden konnte, sondern nur in Verbindung mit Fettsäuren, mit einigen anderen Säuren sowie in feinem hydratischen Zustande bekannt ist. Von Berzelius wurde diese Fettbasis als das Oxyd eines hypothetischen Radicals, des Lipyls, angesehen und als solches mit Fettsäuren verbunden in den natürlich vorkommenden Fetten angenommen. Werden Fette unter dem Einflusse der Alkalien oder einiger Metalloxyde bei Gegenwart von Wasser zersetzt, so verbindet sich an Stelle der hypothetischen Fettbasis ein Alkali- oder Metalloxyd mit den Fettsäuren, bildet damit eine Seife, während die frei gewordene Fettbasis sich nicht als solche abscheidet, sondern zuvor die Elemente von Wasser aufnimmt und in diesem Hydratzustande unter Verlust ihrer basischen Eigenschaften als Glycerin austritt. Scheele beobachtete zuerst im Jahre 1779 bei Untersuchung des Wassers, welches zur Bereitung des einfachen Bleipflasters, d. h. zur Verseifung eines Fettes mit Bleioxyd gedient hatte, daß dieses Wasser beim Eindampfen eine süß schmeckende, geruchlose, weder sauer noch alkalisch reagirende Substanz hinterließ; er nannte sie Oelsüß. Lange Zeit hindurch hielt man dieses für einen gummiartigen Stoff, der wegen seiner wenig hervorstechenden Eigenschaften fast gar nicht beachtet wurde, bis Chevreul im Jahre 1823 das von ihm Glycerin genannte Oelsüß als ein beständiges Product der Verseifung von Fetten erkannte und daraus den Schluß zog, daß die Fette fettsaure Salze mit einer organischen Basis (Glycerhloxyd) seien, die bei Verseifung der Fette mittelst Alkalien sich als Hydrat (Glycerin) ausscheide. Seit der Zeit sind über die Eigenschaften, Zersetzungen und Verbindungen des Glycerins mit anderen Substanzen umfassende Untersuchungen vorzüglich von Pelouze, Berthelot, Redtenbacher u. A. angestellt, welche nicht nur wesentliche Stützpunkte für die in neuerer Zeit von Berthelot, Wurtz, Hofmann und Cahours festgestellte chemische Constitution des Glycerins darboten, sondern auch in nicht geringem Grade zur Kenntniß der chemischen Constitution natürlicher Fette beigetragen haben. Die bereits von Chevreul aufgestellte Ansicht, daß die Fette eine den zusammengesetzten Aethern analoge Constitution hätten, ist durch diese Untersuchungen bestätigt worden; die Fette verhalten sich wie Aether der Fettsäuren. Ebenso wie z. B. eine Verbindung der Essigsäure mit dem Aethyloxyd, der Essigäther, durch Einwirkung von Alkalien in Essigsäure und Weingeist (Aethyloxydhydrat) zersetzt wird, so werden auch die Fette bei gleicher Behandlung einerseits in Fettsäuren, andererseits aber unter Wasseraufnahme in Glycerin (Glycerhloxydhydrat) gespalten. Die Fette bestehen aus den Elementen des Glycerins und denen der Fettsäuren weniger den Elementen des Wassers, ganz ebenso wie die zusammengesetzten Aether die Elemente des Alkohols und der Säure weniger denen des Wassers in sich vereinigen. Die Fette unterscheiden sich von den gewöhnlichen Aethern nur dadurch, daß die gewöhnlichen Aether entstanden sind aus einem einatomigen Alkohol, in welchem ein Atom vertretbarer Wasserstoff durch ein Atom Säureradical ersetzt ist, während die Fette sich von einem dreiatomigen Alkohol, dem Glycerin, ableiten lassen und an Stelle von drei Atomen vertretbaren Wasserstoff drei Atome Säureradical enthalten. Das Glycerin ist demnach als ein dem gewöhnlichen Alkohol analoger Körper zu betrachten. (Vergl. Art. Fette und Oele, Bd. II. S. 1025.)

Eigenschaften. Das Glycerin ist in seinem reinen Zustande eine farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke, nicht krystallisirende Flüssigkeit, welche süß schmeckt, ohne jedoch wie Zucker der geistigen Gährung fähig zu sein, weder sauer noch alkalisch reagirt, sich wie Oel schlüpfrig anfühlt und in allen Verhältnissen in Wasser und Weingeist, dagegen nicht in Aether löslich ist; für die Alkalien und einige zerfließliche Metallsalze ist Glycerin fast ein ebenso gutes Lösungsmittel wie das Wasser; es löst auch nicht unbedeutende Mengen von Bleioxyd und Kupferoxyd. Specifisches Gewicht 1,28. Glycerin ist in geringem Grade hygroskopisch, verändert sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht weiter; wird seine Lösung aber unter Luftzutritt eingedampft, so erleidet es eine theilweise Umwandlung in eine braune Substanz, die durch basisch essigsaure Bleioxydlösung niedergeschlagen werden kann. Das Glycerin kann, ohne

sich zu zersetzen und ohne sein Hydratwasser zu verlieren, bis 150° C. erhitzt werden, wobei es einen nach Leim riechenden Dampf entwickelt, der sich als unverändertes Glycerin an darüber gehaltene kalte Körper condensirt; bei höher steigender Temperatur destillirt ein Theil des Glycerins unverändert über, während ein anderer zerstört wird, wodurch ein Aufblähen des Rückstandes unter Entwicklung eines starken unangenehmen Geruchs verursacht wird, der von unentzündlichen Gasen, Essigsäuredämpfen und einem neu entstandenen Producte, dem Acrolein, herrührt. In einem Strome von stark erhitztem Wasserdampf läßt das Glycerin sich jedoch unverändert destilliren. Auf glühende Kohlen geschüttet, verbrennt Glycerin mit blauer Flamme unter gleichzeitiger Entwicklung von Acrolein, welches, auf ähnliche Weise entstanden, in unangenehmer Weise beim Auslöschen einer Talgkerze oder einer Oellampe sich durch seinen stechenden Geruch bemerkbar macht.

Vorkommen. Einige vegetabilische fette Oele, z. B. altes Palmöl, enthalten Glycerin im freien Zustande; es ist durch langsame Zersetzung des Fettes an der Luft entstanden und kann daraus durch Auswaschen mit heißem Wasser gewonnen werden; freies Glycerin kommt jedoch verhältnißmäßig selten vor, viel häufiger findet es sich, mit Fettsäuren verbunden, in den meisten natürlichen Fetten, welche daher auch fast allein das Material für seine Darstellung bieten.

Darstellung. Alle Methoden zur Darstellung des Glycerins bezwecken die Spaltung der Fette in Fettsäuren und den basischen Körper, der bei seiner Ausscheidung unter Wasseraufnahme Glycerin bildet; letzteres wird leicht bei der schon von Scheele ausgeführten Verseifung von Fetten mit Bleioxyd und Zusatz von Wasser erhalten. Gleiche Gewichtstheile Baumöl und Bleiglätte (Bleioxyd) werden in einem Kessel mit etwas Wasser vermischt und unter Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers etwa drei Stunden hindurch oder so lange gekocht, bis die Bleiglätte größtentheils gelöst ist und eine Vereinigung der im Baumöl enthaltenen Palmitin-, Stearin- und Oelsäure mit dem Bleioxyde zu einer nach dem Erkalten fest werdenden Bleiseife, dem Bleipflaster, stattgefunden hat; sehr bequem, aber mit mehr Zeitaufwand, kann die Verseifung in einem Kessel auf dem Wasserbade vorgenommen werden, wobei das Bleioxyd, mit etwas heißem Wasser angerührt, dem zuerst erhitzten Oele zugesetzt und unter häufigem Umrühren das Gemisch fortwährend erwärmt wird, bis die Masse zähe und weiß geworden ist; bevor das gebildete Bleipflaster erkaltet, wird es im Kessel mit heißem Wasser übergossen, tüchtig umgerührt und darauf das Gemisch noch einige Zeit warm erhalten, damit sich das Glycerin in Lösung enthaltende Wasser möglichst vollständig von dem aufschwimmenden Bleipflaster trennen kann. Da die abgegossene Glycerinlösung nicht unbedeutende Mengen Bleioxyd gelöst enthält, so behandelt man sie mit Schwefelwasserstoffgas, wodurch das gelöste Bleioxyd unter Wasserbildung als unlösliches Schwefelblei ausgeschieden wird und durch Filtration getrennt werden kann. Die bei mäßiger Wärme concentrirte Glycerinlösung wird das Glycerin um so farbloser ergeben, je weniger der Luft beim Eindampfen Zutritt gestattet war.

Ein dem vorigen ähnliches Verfahren ist von Jahn befolgt; anstatt gleicher Gewichtstheile Baumöl und Bleiglätte nimmt er 5 Th. Bleiglätte auf 9 Th. Baumöl, verseift in der angegebenen Weise und kocht die gebildete Bleiseife nach einander dreimal mit neuen Mengen Wasser aus; die abgegossenen und vereinigten wäßrigen Glycerinlösungen läßt er zur Entfärbung durch Thierkohle filtriren oder bei gelinder Wärme mit Thierkohle oder frisch ausgeglühter Holzkohle einige Zeit stehen, dann filtriren und in gewöhnlicher Weise, nach Entfernung des gelösten Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff, concentriren.

Wird Fett oder Oel mit Natronhydrat verseift, die gebildete Seife durch Kochsalz aus ihrer wäßrigen Lösung abgeschieden, die unterstehende Flüssigkeit genau mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so läßt sich aus dem Salzrückstande das gebildete Glycerin mit 90-procentigem Weingeist ausziehen und nach Verdunsten der Lösung als gelber Syrup gewinnen. Auf gleiche Weise wird Glycerin als Nebenproduct in Stearinsäurefabriken gewonnen, wo die Fette in der Regel mit Kalkmilch verseift werden und das Glycerin in der unter der Kalkseife sich abscheidenden wäßrigen Flüssigkeit gelöst ist. Diese Lösungen werden auf etwa 125° C. erhitzt, bis zur Syrupsconsistenz concentrirt, der Rückstand in dem Vierfachen seines Gewichts absoluten Weingeistes aufgelöst (wobei der in Lösung enthaltene Kalk zurückbleibt) und aus der weingeistigen Lösung der Alkohol abdestillirt; das hierbei zurückbleibende braun gefärbte Glycerin muß wieder in Wasser gelöst und mit feingeriebenem Bleioxyd digerirt werden, wodurch das in Wasser unlösliche basische Salz einer durch Einwirkung der Luft auf Glycerin sich bildenden Säure abgeschieden wird; nach Entfernung des gelösten Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas wird die filtrirte Glycerinlösung schließlich mittelst Thierkohle entfärbt. Selbst farblose Glycerinlösungen werden durch den Einfluß der Luft beim Abdampfen wieder gelb; farbloses Glycerin kann nur erhalten werden, wenn seine Lösung im luftleeren Raume, oder durch langes Stehen neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke concentrirt wird.

Für die technische Gewinnung des Glycerins bilden einestheils die sogenannte Unterlauge der Seifensieder, andererseits die Flüssigkeit, welche in Stearinsäurefabriken nach der Verseifung der Fette durch Kalk zurückbleibt und von der unlöslichen Kalkseife getrennt ist, das Rohmaterial. Das Glycerin ist daher nur ein Nebenproduct bei der Hauptbenutzung der Fettsäuren. Die Flüssigkeiten, in denen hier das Glycerin gelöst bleibt, enthalten alle Unreinigkeiten der Fette, so namentlich flüchtige Säuren, welche dem Glycerin als Kalk- oder Natronsalze beigemengt bleiben und ihm einen unangenehmen Geruch ertheilen. Um diese zu beseitigen und ein reines Glycerin darzustellen, sind verschiedene Methoden angegeben worden.

Nach Cap wird die Flüssigkeit der Stearinsäurefabriken auf freiem Feuer rasch concentrirt und so weit verdampft, bis sie in der Pfanne ein bekanntes Volum erreicht hat. Hierin bestimmt man auf analytischem Wege den Kalkgehalt und fügt nun so viel Schwefelsäure hinzu, als erforderlich ist, um allen Kalk an Schwefelsäure zu binden. Die in der Flüssigkeit enthaltenen fremden riechenden Stoffe werden dadurch in Freiheit gesetzt und beim weiteren Verdampfen verflüchtigt, nachdem man zuvor den schwer löslichen schwefelsauren Kalk durch Filtration beseitigt hat. Nachdem die Flüssigkeit 1,070 spec. Gew. erreicht hat, läßt man erkalten, um den größten Theil des noch gelösten schwefelsauren Kalks auskrystallisiren zu lassen. Sollte ein Ueberschuß von Säure zugegen sein, so neutralisirt man durch Zusatz von kohlensaurem Kalk und filtrirt von Neuem von dem schwefelsauren Kalk. Die weitere Verdampfung geschieht dann in einem Destillirapparate, um eine Zersetzung des Glycerins durch den Zutritt der Luft zu vermeiden. Man unterbricht die Verdampfung, wenn die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,225 erreicht hat, läßt zunächst klar absetzen und erkalten und filtrirt dann durch Knochenkohle, um die Farbstoffe zu entfernen. Bei vorsichtigem Erhitzen kann man die Concentration der klaren, nur schwach gelb gefärbten Flüssigkeit bis zu einem specifischen Gewicht von 1,256 treiben.

Campbell Morfit nimmt zur Gewinnung des Glycerins 100 Pfd. Oel, Talg, Schmalz oder Stearin und verseift sie unter Benutzung von Wasserdampf mit 15 Pfd. Kalk, die vorher mit 25 Pfd. Wasser gelöscht sind. Die sich bei anhaltendem Erhitzen leicht bildende Kalkseife trennt er von der wäßrigen Lösung, welche neben Glycerin auch Kalk enthält, concentrirt die letztere durch Verdampfen, wobei sich ein Theil des in heißem Wasser weniger als in kaltem löslichen Kalks abscheidet, und leitet in die vorher filtrirte warme Lösung längere Zeit Kohlensäuregas ein; damit hierbei sich etwa bildender löslicher, doppelt kohlensaurer Kalk in unlöslichen einfach kohlensauren Kalk umgewandelt werde, muß die Flüssigkeit während des Einleitens von Kohlensäure erhitzt werden. Der ausgeschiedene kohlensaure Kalk wird durch Filtration entfernt, die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt und ein fast reines Glycerin erhalten, wenn das zur Verseifung verwendete Fett geruchlos war.

Nach Reynolds gewinnt man das Glycerin auf folgende Weise aus der Unterlauge der Seifensieder.

Die Unterlauge wird durch Abdampfen concentrirt; die dabei am Boden der Pfanne sich absetzenden Salze werden von Zeit zu Zeit herausgeschafft und in ein trichterförmiges Gefäß gefüllt, von dem die abtropfende Flüssigkeit in die Pfanne zurückfließt. Man erhält das Niveau der Flüssigkeit beim Abdampfen constant, indem man einen Speisebehälter anwendet, dessen Ausfluß durch einen Kugelhahn regulirt wird. Nachdem die Flüssigkeit eine solche Concentration erlangt hat, daß ihr Siedepunkt 109° C. beträgt, bringt man sie in eine Destillirblase. In der Blase setzt man die Concentration fort, bis die Temperatur der Flüssigkeit 193° C. beträgt, worauf man einen Strom von gewöhnlichem Hochdruckdampf oder von überhitztem Dampf durch die obere Schicht der Flüssigkeit gehen läßt. Das Glycerin destillirt dabei in dem Dampfstrome über, man hat dann nur auf die Regulirung der Temperatur Bedacht zu nehmen, da bei zu hoher Wärme das Glycerin sich in Acrolein verwandelt und zerstört wird, während bei zu niedriger Temperatur dagegen keine genügende Destillation stattfindet. Je nach der einen oder der anderen Erscheinung läßt man den Dampf mit erhöheter oder erniedrigter Temperatur zutreten. Das Destillat ist eine wäßrige Lösung von reinem Glycerin, sie kann, wenn es erforderlich ist, durch vorsichtige Verdampfung concentrirt werden.

Die von Milly gemachte Wahrnehmung, daß zur Verseifung von 100 Th. Fett schon 4 Th. Kalk genügen, wenn man die Einwirkung des Kalks und Wassers auf das Fett bei einer Spannkraft des Wasserdampfes von 5 bis 6 Atmosphären während einiger Stunden vor sich gehen läßt, läßt sich auf Glyceringewinnung anwenden. Erhält man eine auf gewöhnliche Weise dargestellte Kalkseife mit ihrem gleichen Gewicht Wasser und 40 Proc. ihres Gewichts Oel in einem Papin'schen Topfe drei Stunden lang bei einer Temperatur von 155 bis 165°, so wird das Oel vollständig zersetzt. Die wäßrige Lösung enthält Glycerin, die Kalkseife hat sich mit den Säuren des Oels verbunden und bildet ein fettsaures Salz mit großem Ueberschuß an Säure. Das Wasser zersetzt die Fette bei der Temperatur von 155 bis 165° noch nicht, es ist die Mitwirkung einer Base dazu erforderlich. Pelouze nimmt zur Erklärung dieses Vorganges an, die neutrale Kalkseife werde bei hoher Temperatur durch Wasser in zwei verschiedene Verbindungen zerlegt, von denen die eine einen großen Ueberschuß von Säure enthalte, während in der anderen wenig Säure mit einer großen Menge der Base verbunden sei, mit einem Wort, es entständen dabei saure und basische Salze. Die letzteren reagiren auf das unzersetzte Oel, nehmen so viel von den Säuren desselben auf, als zur Bildung neutraler Seifen erforderlich ist. Jene werden wieder durch Wasser in saure und basische Salze verwandelt und so fort, bis auf diese Weise die Gesammtmenge des Oels in Glycerin und eine saure Seife zerlegt ist.

Glycerin kann auch ohne vorhergehende Verseifung aus den Fetten erhalten werden. Tilghmann gewinnt es bei der Zerlegung der Fette mit heißem Wasser unter gleichzeitiger Anwendung von Druck. In gleicher Weise erhält Wilson Glycerin aus neutralen Fetten mit überhitztem Wasserdampf. Die zur Zerlegung der Fette in ihre näheren Bestandtheile erforderliche Temperatur ist nach der Natur der fetten Körper verschieden; alle bisher angestellten Versuche ergeben die Zersetzung derselben in Glycerin und Fettsäure bei einer Temperatur von 293°; viele Fette zerlegen sich aber schon unter dieser Temperatur. Wilson läßt auf die in einer Destillirblase erhitzten Fette gleichförmig und ununterbrochen Wasserdämpfe von angegebener Temperatur einwirken, wobei Fettsäuren und Glycerin zusammen überdestilliren und in der Vorlage als zwei getrennte Schichten erhalten werden, deren untere die wäßrige Glycerinlösung ist.

Melsens wurde 1854 für England ein Verfahren patentirt zur Zersetzung der Fette in Fettsäuren und Glycerin durch Einwirkung eines reinen oder angesäuerten Wassers bei hoher Temperatur; die Fette werden mit Wasser, das wenige Procente Schwefelsäure enthält oder mit Borsäure oder einer anderen schwachen Säure gesättigt ist, oder auch nur mit bloßem Wasser gemischt, einer Temperatur von 170 bis 204° ausgesetzt.

In dem Artikel Leuchtstoffe werden wir Gelegenheit haben, auf diese Zersetzungsweisen der Fette zurückzukommen, und dort die Beschreibung der dazu verwendeten Apparate geben.

Rochleder scheidet Glycerin aus fetten Oelen mittelst Salzsäure ab, indem er die Fettsäuren in entsprechende Aethylverbindungen überführt. Ricinusöl wird in absolutem Weingeist gelöst und während das Oel erhitzt ist, Salzsäuregas hineingeleitet; hierdurch wird nach längerem Einleiten des Salzsäuregases bei stetem Umrühren eine Emulsion erhalten, die sich bald in eine aufschwimmende ölige und eine saure wäßrige Schicht trennt; letztere wird zur Entfernung der Salzsäure abgedampft und die zurückbleibende gelbe Masse mit Aether ausgezogen, der dem Rückstande die aus den Fettsäuren gebildeten Aether entzieht und reines Glycerin hinterläßt.

Werden ölhaltige Samen fein zerkleinert, so daß ihre Zellen zerbrochen werden und die natürlichen Bestandtheile des Samens mit dem Oele in Berührung kommen, so wird das Oel, selbst bei Luftabschluß, nach Pelouze's Untersuchungen, in Glycerin und fette Säuren zersetzt. Die Materie, welche diese Zersetzung des Oels einleitet, ist nicht gekannt; die Preßkuchen, die bei dem Auspressen des Oels abfallen, enthalten viel freie Säuren und wenn sie sehr alt sind nur diese und kein unzersetztes Oel.

Zusammensetzung des Glycerins. Nach den von Pelouze ausgeführten Analysen entspricht das Glycerin der Formel $C_6H_8O_6$. Die schon vor 40 Jahren von Chevreul aufgestellte Ansicht über eine Analogie zwischen natürlichen Fetten und zusammengesetzten Aethern gestattete die Annahme, daß das Glycerin eine dem gewöhnlichen Alkohol vergleichbare Substanz sei, zumal zwischen beiden Körpern große Aehnlichkeit in der gemeinsamen Eigenschaft stattfindet, bei Verbindung mit Säuren die Elemente von Wasser auszuscheiden. Scheinbare Verschiedenheit beider Körper ergaben Berthelot's Untersuchungen, nach welchen das Glycerin nicht wie der gewöhnliche Alkohol mit einer einbasischen Säure nur eine, sondern mehrere Verbindungen einzugehen vermag. So vereinigt sich Glycerin mit Säuren unter Wasserabscheidung in den Verhältnissen:

1 At. Glycerin	+	1 At. Säure	—	2 At. Wasser.	
1 At. „	+	2 At. „	—	4 At. „	
1 At. „	+	3 At. „	—	6 At. „	

In der ersten Reihe zeigt sich vollkommene Uebereinstimmung mit den zusammengesetzten Aethern; nach der in letzter Reihe angegebenen Formel sind die meisten natürlichen Fette zusammengesetzt. Glycerin verhält sich zum Alkohol so, wie in der Reihe der Säuren die Phosphorsäure zur Salpetersäure. Während letztere nur eine Reihe neutraler Salze hat, giebt erstere deren drei, die der gewöhnlichen Phosphorsäure, der Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure. Alle Salze aber und zwar auch aller drei Reihen geben nach der Zersetzung mit Kali nur das Kalisalz der gewöhnlichen Phosphorsäure. Gerade so giebt der Alkohol auch nur eine Reihe neutraler Aether; Glycerin giebt deren drei, und wenn eine Verbindung des Glycerins irgend welcher der drei Reihen durch Kali bei Gegenwart von Wasser zersetzt wird, so erhält man dasselbe Glycerin. Das Glycerin läßt sich hiernach als ein mehrsäuriger Alkohol charakterisiren oder als ein Alkohol, in dem mehrere Wasserstoffatome der Vertretung durch säurebildende Radicale fähig sind. (Vergl. Art. Fette und Oele Bd. II. S. 1024 ff.)

Gerhardt glaubte das Glycerin hiernach, ähnlich den zweibasischen Säuren, auf den Typus: 2 At. Wasser beziehen zu müssen, in der Weise, daß die in ihm enthaltene Atomgruppe $C_6H_5O_2$ (Glyceryl) 1 At. Wasserstoff vertrete und im Glycerin noch außerdem 3 At. Wasserstoff einer Substitution fähig seien:

$$\text{Typus: } \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5O_2)\,H\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Glycerin.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_{36}H_{35}O_2\end{matrix}\right)\\(C_{36}H_{35}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Tristearin.}}$$

Wurtz bezieht Glycerin auf 3 At. Wasser als Typus unter der Annahme, daß die Atomgruppe C_6H_5 (Propyl) 3 At. Wasserstoff vertrete und mithin noch 3 andere Atome Wasserstoff durch Säureradicale substituirt werden können:

$$\text{Typus: } \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Glycerin.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_{36}H_{35}O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Tristearin.}}$$

Diese Ansicht über das Glycerin, als dreisäuriger Alkohol, gewinnt vorzugsweise durch die Zersetzungen desselben an Wahrscheinlichkeit, bei denen das darin enthaltene Radical C_6H_5 ausgeschieden und in Verbindungen übergeführt wird, in denen es sich mit dem im Senföl und Knoblauchöl enthaltenen Radical Allyl, wenn auch nicht identisch, doch isomer erweist.

Zersetzungen und Verbindungen des Glycerins. Wird eine sehr verdünnte, wäßrige Glycerinlösung, mit Hefe vermischt, bei einer Temperatur von 20 bis 30° der Luft ausgesetzt, so verändert sie sich in Propionsäure unter Ausscheidung von 2 At. Wasser und einer geringen Gasentwicklung. Mit Kalihydrat geschmolzen nimmt Glycerin Wasser auf und wird unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Ameisensäure übergeführt nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin.}} + \underbrace{2\,HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + \underbrace{4\,H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Glycerin absorbirt in Berührung mit Platinschwamm nach Döbereiner's Untersuchungen unter Erwärmung eine große Menge Sauerstoffgas und entwickelt danach, neben Kohlensäure, Dämpfe einer nicht krystallisirenden Säure, welche Quecksilber- und

Silbersalze in der Wärme reducirt. Bei der Destillation des Glycerins mit wasserfreier Phosphorsäure aus einer Retorte erhält man unter Zurückbleiben einer kohligen Masse neben Wasser eine farblose Flüssigkeit von Nase und Augen heftig reizendem Geruch, das Acrolein, welches alle Charaktere eines Aldehyds besitzt und in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung dem Essigsäurealdehyd sehr nahe steht:

$$\underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin.}} = \underbrace{4\,HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{C_6H_4O_2}_{\text{Acrolein.}}$$

Wird Glycerin mit Braunstein und Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure destillirt, so zersetzt es sich in Kohlensäure und viel Ameisensäure.

Salpetersäure veranlaßt unter geeigneten Umständen eine Umwandlung des Glycerins in Nitroglycerin; es ist dies zuerst in Amerika unter dem Namen Gluonin als Medicament gebraucht und von Sobrero entdeckt. Werden 100 Grm. wasserfreies Glycerin allmälig in 200 Grm. concentrirte Salpetersäure eingetragen, nach ihrer Vereinigung noch in kleinen Mengen 200 Grm. concentrirte Schwefelsäure dazu gegeben mit der Vorsicht, daß die Temperatur des Gemisches stets unter 0° bleibt, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Nitroglycerin in Form einer Oelschicht über der Säure aus und kann von dieser mittelst eines mit Hahn versehenen Trichters getrennt werden. Es bildet eine ölige, hellgelbe Flüssigkeit von 1,6 spec. Gew., ist in Weingeist und Aether, wenig in Wasser löslich, zersetzt sich in hoher Temperatur oder durch einen Hammerschlag unter starker Explosion. Seine Zusammensetzung ist: $C_6H_6\,(NO_4)_2O_6$.

Pelouze hat das Verhalten des Glycerins gegen Mineralsäuren untersucht und dabei Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure erhalten, deren Salze etwa denen der Aethylschwefelsäure und Aethylphosphorsäure entsprechen. Concentrirte Schwefelsäure wird mit der Hälfte ihres Gewichts Glycerin vermischt und das dabei sich erwärmende Gemisch nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt; die saure Lösung der Glycerinschwefelsäure wird darauf mit Kalkmilch neutralisirt, die filtrirte Lösung des glycerinschwefelsauren Kalks eingedampft, damit sich letzterer ausscheide, und dieser nach abermaligem Lösen in Wasser mit Oxalsäure zersetzt, wobei sich oxalsaurer Kalk ausscheidet und Glycerinschwefelsäure in Lösung bleibt; letztere erscheint nach dem Eindampfen im luftleeren Raume als farblose, geruchlose Flüssigkeit, die sich schon beim Erhitzen ihrer Lösung in Glycerin und Schwefelsäure zersetzt; sie findet sich in nicht unbedeutenden Mengen bei den Rückständen, welche bei der Reinigung des Rapsöles verbleiben. Auf ähnliche Weise kann die Glycerinphosphorsäure aus wasserfreier, fester Phosphorsäure und Glycerin dargestellt werden; nur wird ihre Lösung anstatt mit Kalkmilch besser mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und der nach dem Filtriren und Eindampfen der Lösung entstehende glycerinphosphorsaure Baryt mit Schwefelsäure zersetzt. Auch die Glycerinphosphorsäure zerlegt sich leicht beim Erwärmen in ihre nächsten Bestandtheile; sie soll nach Gobley als eigenthümliche Verbindung im Eigelb und in der Gehirnsubstanz vorkommen.

Wird trocknes Salzsäuregas anhaltend durch ein auf 100° erwärmtes Glycerin geleitet, die saure Lösung zuletzt mit Potasche gesättigt und dann mit Aether extrahirt, so erhält man nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung eine neutrale, ölartige Flüssigkeit, die süß schmeckt, bei 227° siedet und von ihrem Entdecker Berthelot Chlorhydrin genannt ist. Auf ähnliche Weise kann aus Jodwasserstoffsäure und Glycerin das Jodhydrin als eine goldgelbe, süß schmeckende Flüssigkeit erhalten werden.

In gleicher Weise wie mit Mineralsäuren hat besonders Berthelot Verbindungen des Glycerins theils mit eigentlichen Fettsäuren, theils mit anderen organischen Säuren dargestellt, man hat diese Verbindungen, von denen vorzüglich die ersteren den natürlichen Fetten sehr nahe stehen, Glyceride genannt; sie sind neutrale Stoffe, die sich nicht direct mit kohlensauren Alkalien vereinigen, von Aetzkali, wenngleich langsamer wie die natürlichen Fette, zersetzt werden, wobei sich die zu ihrer Darstellung angewendete Säure mit dem Kali verbindet, während Glycerin austritt. Sie werden auf dieselbe Weise wie natürliche Fette durch Sättigung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in den Aether der dazu verwendeten Säure und Glycerin zersetzt.

Die Glyceride lassen sich ihrer Formel nach als Säure + Glycerin — Wasser ansehen; wie schon angegeben, können aber darin mit 1 At. Glycerin 1, 2 oder 3 At. Säure vereinigt sein und 2, 4 oder 6 At. Wasser dabei austreten. Sie werden dargestellt 1) durch directe Vereinigung der beiden unmittelbaren Bestandtheile, indem man Glycerin mit der Säure in verschlossenen Gefäßen bei höherer Temperatur in Berührung bringt; 2) durch Wechselzersetzungen zwischen Glycerin und den Aethern der Säuren; 3) durch Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf syrupdickes Glycerin und die entsprechende Säure.

Unter den mit nicht flüchtigen Fettsäuren auf diese Weise dargestellten künstlichen Glyceriden sind diejenigen mit den natürlichen Fetten identisch, welche 1 At. Glycerin + 3 At. Stearin-, Palmitin- oder Oleinsäure — 6 At. Wasser enthalten; Tristearin, Tripalmitin und Triolein sind künstlich erzeugte Fette, haben gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften wie das natürliche Stearin, Palmitin und Olein. Die Verbindungen des Glycerins mit 1 oder 2 At. dieser Fettsäuren — 2 oder 4 At. Wasser sind meistens ölige Producte und werden Monostearin, Distearin, Monopalmitin, Dipalmitin, Monolein und Diolein bezeichnet.

Die mit flüchtigen Fettsäuren und Glycerin dargestellten Glyceride sind neutrale, wohlriechende Flüssigkeiten; aus Valeriansäure und Glycerin wird ein Mono-, Di- und Trivalerin erhalten, die sich durch die Zahl ihrer Säureatome von einander unterscheiden; ebenso kennt man Mono-, Di- und Tributyrin, welche aus Buttersäure erhalten werden und von denen das letztere wahrscheinlich in der Butter vorkommt. Essigsäure liefert ebenfalls ein Mono-, Di- und Triacetin.

In gleicher Weise wie mit Fettsäuren sind auch mit Benzoesäure, Kamphersäure, Sebacinsäure Glyceride

dargestellt worden. (Vergl. Art. Fette und Oele Bd. II. S. 1026.)

Höchst interessante Zersetzungen erleidet Glycerin durch die Brom-, Chlor- und Jodverbindungen des Phosphors. Wird eine Mischung von gleichen Theilen Glycerin und flüssigem Bromphosphor, nachdem sie etwa 24 Stunden gestanden, vorsichtig destillirt, bis der Rückstand zu verkohlen anfängt, so wird ein durch Acrolein verunreinigtes Destillat erhalten, welches aus einem specifisch schweren und einem darauf schwimmenden wäßrigen Liquidum besteht; wird letzteres mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung verdampft, so bleibt ein öliges Product, Epibromhydrin, zurück; die untere im Wasser nicht lösliche Schicht des Destillats enthält, nachdem sie einige Zeit über Kali unter einer Glocke gestanden hat, hauptsächlich Dibromhydrin; der Rückstand in der Retorte liefert, nachdem er in Wasser vertheilt, mit kohlensaurem Kalk übersättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt wurde, aus der eingedampften ätherischen Lösung ein Gemenge von Di- und Monobromhydrin. Die erhaltenen Producte lassen sich theilweise durch fractionirte Destillation trennen und sind zusammengesetzt:

Monobromhydrin: $C_6H_7BrO_4 = C_6H_8O_6 + HBr - 2HO$
Epibromhydrin: $C_6H_5BrO_2 = C_6H_8O_6 + HBr - 4HO$
Dibromhydrin: $C_6H_6Br_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2HBr - 4HO$

Gleiche Zersetzung erleidet Glycerin durch die Chlorverbindungen des Phosphors; es entstehen Monochlorhydrin $C_6H_7ClO_4$, Epichlorhydrin $C_6H_5ClO_2$ und Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2$.

Wird in einer geräumigen tubulirten Retorte einer Lösung von 8 Th. Jod in Schwefelkohlenstoff 1 Th. Phosphor zugesetzt und die Lösung mäßig erwärmt unter gleichzeitigem Zutritt von Kohlensäuregas durch den Tubulus der Retorte, so destillirt Schwefelkohlenstoff über und der Rückstand ist Jodphosphor (PJ_2). Nachdem die Retorte mit einer Vorlage verbunden ist, welche nicht nur von außen gut abgekühlt werden kann, sondern auch mit einem Tubulus versehen ist, durch welchen gasförmige Producte austreten können, wird eine dem Jodphosphor an Gewicht gleiche Menge wasserfreies Glycerin in kleinen Portionen durch den Tubulus der Retorte auf den krystallisirten Jodphosphor gegossen; die Einwirkung ist bald so heftig, daß nach jedesmaligem Zusatz von Glycerin ein Aufschäumen des Gemisches und Temperaturerhöhung stattfindet, wobei etwas Propylengas (C_6H_6) entweicht und neben Wasser eine dunkelroth gefärbte, schwere, ölige Flüssigkeit überdestillirt, welche Jodpropyl (C_6H_5J) genannt ist. Das Propylengas ist hierbei als secundäres Zersetzungsproduct zu betrachten. Nach Berthelot und de Luca's Untersuchungen ist die Zersetzung des Glycerins nach folgender Gleichung zu erklären:

$$\underbrace{2(C_6H_8O_6)}_{\text{Glycerin.}} + \underbrace{PJ_2}_{\text{Jodphosphor.}} = \underbrace{C_6H_5J}_{\text{Jodpropyl.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Wasser.}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$
$$+ (C_6H_8O_6 + PO_3 - HO).$$

Der eingeklammerte Theil der Gleichung ist die in der Retorte zurückgebliebene Masse, welche Sauerstoffverbindungen des Phosphors mit dem überschüssigen Glycerin verbunden oder gemengt enthält. Das auftretende Propylengas (C_6H_6) riecht eigenthümlich nach Phosphor und Elaylgas, schmeckt süßlich, läßt sich unter starkem Druck zu einer Flüssigkeit verdichten, wird etwas von Wasser, mehr von Weingeist und vollständig von concentrirter Schwefelsäure absorbirt. Aus dem in der Vorlage angesammelten Destillate wird das Jodpropyl (C_6H_5J) nach dem Abgießen des Wassers und Schütteln mit Chlorcalcium durch Rectification erhalten; es ist eine farblose, in Wasser unlösliche, dagegen in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit, siedet bei 101°, riecht ätherisch lauchartig, bräunt sich an der Luft und verbreitet beim Erwärmen heftig reizende Dämpfe. Mit Wasserstoffgas im Entstehungsmomente in Berührung, verwandelt es sich in Propylengas; mit wäßrigem Ammoniak 40 Stunden in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° erhitzt, entsteht daraus ein basischer Körper, Propylamid. Unter geeigneten Umständen läßt sich aus Jodpropyl das im schwarzen Senf vorkommende ätherische Senföl und das im Knoblauch auftretende ätherische Knoblauchöl darstellen.

Das Senföl wurde von Wertheim und Will als die Schwefelcyanverbindung eines Allyl genannten Radicals (C_6H_5) erkannt, zu der das durch Ausscheiden der Elemente von 4 At. Wasser aus Glycerin gebildete Acrolein ($C_6H_4O_2$) und die daraus durch Sauerstoffaufnahme entstehende Acrylsäure ($C_6H_4O_4$) ebenso steht, wie Aldehyd ($C_4H_4O_2$) und Essigsäure ($C_4H_4O_4$) zu den Verbindungen des Aethyls (C_4H_5). Zinin hat nachgewiesen, daß das Jodpropyl mit dem auch Jodpropylenyl genannten Jodallyl isomer sei, indem er eine Schwefelcyanverbindung des ersteren darstellte, welche in ihren Eigenschaften und Zersetzungen mit dem flüchtigen Senföl übereinstimmt.

Wird eine Mischung der weingeistigen Lösungen von 1 At. Schwefelcyankalium und 1 At. Jodpropyl anhaltend gekocht, dann destillirt und das Destillat mit Wasser vermischt, so scheidet sich ein farbloses oder gelbliches Oel aus, das beim Rectificiren bei 146° siedet und in chemischer und physikalischer Hinsicht dem Senföl gleicht. Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_5J}_{\text{Jodpropyl.}} + \underbrace{KC_2NS_2}_{\text{Schwefelcyankalium.}} = \underbrace{C_6H_5C_2NS_2}_{\text{Senföl.}} + \underbrace{KJ}_{\text{Jodkalium.}}$$

In ähnlicher Weise haben Hofmann und Cahours Knoblauchöl (C_6H_5S) künstlich dargestellt. Läßt man in eine concentrirte weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium tropfenweis Jodpropyl fallen, so tritt unter Erhitzung eine heftige Reaction ein. Jodkalium scheidet sich krystallinisch aus. Wird der Lösung nun Wasser zugemischt, so scheidet sich an ihrer Oberfläche ein gelbliches Oel ab, welches in hohem Grade den Knoblauchsgeruch besitzt und dem natürlich vorkommenden Knoblauchöl gleicht.

In neuerer Zeit ist Glycerin aus dem Jodpropyl von Wurtz künstlich dargestellt. Läßt man auf letzteres Brom einwirken, so wird das Jod in der erkalteten Flüssigkeit krystallinisch ausgeschieden, während ein Tribrompropyl, Tribromallyl ($C_6H_5Br_3$)

entsteht; es ist dieses eine schwere farblose Flüssigkeit, die bei — 10° krystallisirt und bei 217° siedet. Werden 115 Th. dieser Verbindung in Essigsäure gelöst und mit 205 Th. essigsaurem Silber bei 120 bis 125° erhitzt, so scheidet sich Bromsilber aus; dieses muß mit Aether ausgewaschen und die ätherische Lösung etwas verdampft und destillirt werden, um eine Verbindung von 3 At. Essigsäure + 1 At. Glycerin — 6 At. Wasser, das Triacetin, zu erhalten. Versetzt man dieses mit Barytwasser, verdampft die von überschüssigem Baryt befreite Lösung zur Trockne und extrahirt den Salzrückstand mit absolutem Weingeist und etwas Aether, so bleibt nach dem Abdampfen des Weingeistes und Aethers reines Glycerin zurück.

Anwendung des Glycerins. Da sich Glycerin mit Wasser, Weingeist, Essigsäure mischt, die meisten in Wasser löslichen Körper löst, sich außerdem wie Oel fettig anfühlt, sich mit fetten und flüchtigen Oelen mischen läßt und dabei nicht ranzig wird, so findet es vielfache Anwendung in der Medicin; es vereinigt die Eigenschaften eines Fettes mit denen des Wassers und eignet sich daher theils für sich, theils als Lösungsmittel für Alkaloide, vegetabilische Säuren u. dgl. zu Salben und Einreibungen. Täglich findet es ausgedehntere Anwendung in der Parfümerie, wo es besonders zu Pomaden nnd Oelen benutzt wird; mit Erfolg ist es in letzter Zeit in der Photographie angewendet. In der Technik dürfte in Betracht zu ziehen sein, ob das Glycerin nicht zur Schlichte für Flachs- und Hanfgarn benutzt werden könnte. Barreswill empfiehlt einen für Bossirer zweckmäßig zubereiteten Thon, der mit einer concentrirten Auflösung von Glycerin geknetet wird und dann immer weich bleibt. De la Rue schlägt vor, die Buchdruckerwalzen statt aus Leim und Syrup, aus Leim und Glycerin zu fertigen, und empfiehlt zu diesem Zwecke Leim bei 100° C. in Glycerinlösung zu lösen und mit der Masse wie gewöhnlich zu verfahren; diese Masse eignet sich auch zur Darstellung biegsamer Formen. Wegen seines süßen Geschmacks hat man das Glycerin in neuerer Zeit in England als ein Ersatzmittel des Zuckers bei der Bereitung von Limonaden und ähnlichen Getränken angewendet.

Da das Glycerin selbst bei einer Temperatur, bei welcher Quecksilber gefriert, noch flüssig bleibt und nie ranzig wird, so hat man es mit Vortheil zum Einölen von Thurmuhren, Chronometern, im schwimmenden Compaß, als Sperrflüssigkeit in Gasuhren verwendet.

Das im Handel vorkommende Glycerin soll 28° B. (1,250 spec. Gew.) haben, es muß fast farblos sein, darf keine saure Reaction zeigen und muß mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar sein. Versetzt man es mit Alkohol, dem man 1 Proc. Schwefelsäure zugesetzt hat, so darf es keinen Niederschlag geben; entsteht eine weiße Färbung, so deutet diese auf einen Kalkgehalt, durch Ausscheidung von schwefelsaurem Kalk. Mit verdünnter Kalilösung zum Sieden erhitzt, darf keine braune Färbung eintreten. (Cap.)

Bei dem noch immer hohen Preise wird das Glycerin sehr vielfach durch Zusatz von Zuckerlösung verfälscht, welche sich durch Geschmack und äußeres Ansehen nicht zu erkennen geben kann. Es dienen dazu reine Rohrzuckerlösung, der sogenannte Decksyrup der Zuckerfabriken, welche eine nicht krystallisirbaren Zucker enthaltende Rohrzuckerlösung ist, und endlich Stärkezuckerlösung. Diese Verfälschungen lassen sich leicht, nach Pohl, erkennen, indem man die Glycerinlösung mittelst des polarisirten Lichtstrahls untersucht. Reines Glycerin verhält sich gegen den polarisirten Lichtstrahl vollkommen inactiv, während die Zuckerlösungen, je nach ihrer Abstammung, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links oder rechts ablenken. Man braucht daher nur das Rohr des Polarisations-Saccharimeters mit dem zu untersuchenden Glycerin zu füllen und zu beobachten, ob eine Veränderung des Lichtstrahls durch die Flüssigkeit hervorgebracht wird. Zeigt sie sich dabei inactiv, so hat man reines Glycerin. War das Glycerin zu dunkel gefärbt, um eine directe Beobachtung zu gestatten, so mischt man es mit $\frac{1}{10}$ seines Volums Bleiessig, filtrirt von dem Niederschlage durch ein trocknes Filter und untersucht die klare, farblose Lösung.

Die Ermittelung der Art der zugesetzten Zuckerlösung unterliegt mit Hülfe des polarisirten Lichts keiner besonderen Schwierigkeit. Rohrzuckerlösungen, Decksyrupe, sowie weiße Syrupe des Handels drehen nämlich, je nach ihrem Alter, die Polarisationsebene nach rechts oder links, und zwar frisch bereitete Flüssigkeiten nach rechts, Zuckerlösungen aber, die seit sehr langer Zeit dargestellt sind, zufolge sehr weit vorgeschrittener Bildung von unkrystallisirbarem Zucker nach links. Obschon nun Stärkezuckerlösungen die Polarisationsebene gleichfalls nach rechts drehen und deren Unterscheidung von frisch bereiteten Rohrzuckerlösungen beim ersten Blick somit unthunlich erscheint, so gelingt dieselbe dennoch leicht und sicher. Erhitzt man nämlich das zu prüfende Glycerin mit $\frac{1}{10}$ seines Volums an Salzsäure während 10 Minuten auf 70 bis 75° C., so wird die Flüssigkeit, nach dem Erkalten im Saccharimeter untersucht, noch immer Rechtsdrehung zeigen, wenn Stärkezucker zugegen war; aber invertirt sein, d. h. Linksdrehung zeigen, sobald die Verfälschung mit Rohrzuckerlösung geschah.

Ist qualitativ eine Verfälschung mit Rohrzucker nachgewiesen, so kann man mit Hülfe des Polarisationsapparats auch leicht dieselbe quantitativ bestimmen. Man mißt 25 C.-C. des Glycerins ab, verdünnt mit demselben Volum Wasser, setzt 5 C.-C. Salzsäure zu und erhitzt die Flüssigkeit in einem Glaskölbchen, das mit einem Kork verstopft ist, durch welchen ein Thermometer bis nahe auf den Boden des Glases reicht, während 15 Minuten bei einer Temperatur von 70 bis 75° C. Die Flüssigkeit wird dann durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser rasch abgekühlt, hierauf damit die 200 M.-M. lange Beobachtungsröhre gefüllt und endlich unter genauer Beobachtung der Temperatur die Prüfung im Polarisationssaccharimeter vorgenommen. Bedeutet S die Dichte des Gemisches von gleichen Raumtheilen Glycerin und Wasser, ferner D die am Mitscherlich'schen Apparate abgelesene Linksdrehung der Polarisationsebene, jedoch bereits um $\frac{1}{10}$ ihres numerischen Werthes, als Correction wegen des Salzsäurezusatzes, vergrößert, so folgt, wenn die bei der Ermittelung von D beobachtete Temperatur der Flüssigkeit 15° C. war

der Zuckergehalt des Glycerins p, auf Gewichtsprocente reinen Rohrzuckers bezogen, nach der Gleichung:

$$p = \frac{4{,}401 \,.\, D}{S}$$

Ist die Beobachtungstemperatur t^0 dagegen von 15^0 C. verschieden, so muß die Berechnung des Zuckergehalts nach der Gleichung:

$$p = \frac{4{,}401\ (D + 0{,}025\ D\,(15^0 - t^0))}{S}$$

geschehen. Der die Temperaturcorrection bedingende summatorische Theil $+ 0{,}025\ D\ (15^0 - t^0)$ führt somit eine Vergrößerung des positiv in Rechnung gebrachten D herbei, wenn t kleiner als 15^0 C. ist, hingegen eine Verkleinerung, wenn t größer als 15^0 beobachtet wurde.

Gefärbtes Glycerin ist behufs der Entfärbung vor der Erwärmung mit Salzsäure noch mit etwas gepulverter Thierkohle zu versetzen, welche nach der Inversion durch Filtration entfernt wird.

Zeigt die qualitative Prüfung das Glycerin mit einer Stärkezuckerlösung verfälscht, so werden zur Bestimmung des Stärkezuckergehalts 25 C.-C. abgemessen, dasselbe mit seinem gleichen Volum Wasser verdünnt, dann zur Erzielung einer constanten Drehung der Polarisationsebene in einem mit einer Glasplatte bedeckten Gefäße eine Minute lang gekocht und nach dem Erkalten die Drehung der Polarisationsebene D bestimmt. Ist nun abermals die Dichte S des Gemenges von Wasser und Glycerin bekannt, so folgt der Gehalt p′ des geprüften Products an wasserfreiem Stärkezucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) aus der Gleichung:

$$p' = \frac{3{,}894 \,.\, D}{S}$$

Die Temperatur der Flüssigkeit hat keinen besonderen Einfluß auf das zu erhaltende Resultat; sollte aber das Glycerin gefärbt gewesen sein, so müßte man es durch $^1/_{10}$ seines Volums Bleiessig entfärben und D um $^1/_{10}$ seines numerischen Werthes vergrößern. (Nach Wagner's Jahresbericht 1861, 651.)

Schwanert und Stohmann.

Gold.

Au. Atomgewicht 197.

Gold. Dieses, das edelste aller Metalle, war schon in den ältesten Zeiten gekannt und geschätzt wegen seiner Seltenheit, Schönheit, seiner Unveränderlichkeit; schon die ältesten Völker bedienten sich desselben als Schmuck- und Tauschmittel. Im reinsten Zustande hat es eine schöne gelbe Farbe, einen eigenthümlichen Glanz; es ist dann aber fast so weich wie Blei und kann daher weder zu Luxusartikeln noch zu Münzen verarbeitet werden, weil es sich zu rasch abnutzen würde. Es ist das dehnbarste aller Metalle und, mit Ausnahme des Platins und der Begleiter des Platins (Iridium und Osmium), der schwerste Körper, da es mehr als 19 Mal so schwer wie sein gleiches Volum Wasser ist. Das Gold findet sich in der Natur fast stets im metallischen Zustande oder gediegen und ist sehr weit verbreitet; an manchen Orten kommt es aber in so fein vertheiltem Zustande und in so geringer Menge vor, daß die Kosten des Ausbringens den Werth des zu gewinnenden Metalls bedeutend übersteigen würden. Es hat mancherlei verschiedene Formen, man findet es in größeren Massen, in Klumpen, Körnern, in dendritischen Fäden, in Schuppen, als Staub und in unendlich feiner Vertheilung mit dem Quarz gemengt. Das Gold ist gewöhnlich nur mechanisch anderen Substanzen beigemischt, selten findet es sich in chemischer Verbindung. Die Operationen der Goldgewinnung unterscheiden sich daher wesentlich von anderen metallurgischen Arbeiten und sind größtentheils mechanische Scheidungen. Man braucht die Erze nur zu pulvern und das specifisch schwere Gold durch Waschen oder Schlämmen von der leichteren Gangart zu trennen. Bei dieser Art der Gewinnung findet aber ein bedeutender Verlust Statt, da ein Theil des Goldes mit den übrigen Substanzen fortgewaschen wird. Diesen Verlust kann man verringern, indem man beim Waschen der Erze eine Quantität Quecksilber hinzufügt, welches das Gold aufnimmt und es zurückhält, während die werthlosen Theile fortgeschafft werden. Dieses Verfahren nennt man Amalgamation. Das mit dem Golde verbundene Quecksilber kann durch Erhitzung von diesem getrennt und durch Destillation wieder gewonnen werden. Silber und Kupfer, die das Gold gewöhnlich begleiten, werden theils auf nassem, theils auf trocknem Wege, das erstere durch Affiniren mittelst Salpetersäure oder Schwefelsäure, das letztere durch Abtreiben mit Blei getrennt. Wir werden unten auf diese Operationen zurückkommen und haben ihrer hier nur erwähnt, um die in der geschichtlichen Einleitung zu gebrauchenden Ausdrücke zu erklären.

Die Mineralogen und Metallurgen unterscheiden folgende Verbindungen des Goldes:

1) Gediegen Gold. Mit mehr oder weniger Silber, Kupfer und anderen Metallen verbunden; es findet sich:

a) als Berggold, auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, gewöhnlich auf Gängen, selten auf Lagern, in Begleitung von Quarz, Schwefelkies, Brauneisenstein, mit Silber-, Kupfer- und Bleierzen, Arsenkies, Zinkblende, Schwefelantimon u. s. w.

b) als Waschgold, im Sande der Flüsse, im Seifengebirge und im aufgeschwemmten Lande. Die Begleiter des Goldes sind dann: Quarzsand, Thon, Glimmer, Grünstein, Chlorit, Serpentin, Titan-, Magnet-, Chromeisenstein, Granat, Spinell, Polyxen, Zirkon.

2) Electrum. Gold mit bedeutendem Silbergehalt.

3) Palladgold, faules Gold, Auro poudre, Gold mit Palladium und Silber.

4) Rhodiumgold. Sehr selten, kommt nur in Mexico vor, Gold mit Rhodium.

5) Schrifterz, Schrifttellur. Tellursilber-Tellurgold, mit geringen Mengen Blei, $AgTe + Au_2Te_3$.

6) Weißtellur, Sylvanerz, Tellur- und Antimonsilber und -Blei mit Tellur- und Antimongold. Es unterscheidet sich vom Schrifterz namentlich dadurch, daß es weit mehr Blei und Antimon enthält:

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Pb\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}Te\\Sb\end{matrix}\right. + Au_2\left\{\begin{matrix}Te_3\\Sb_3\end{matrix}\right.$$

7) Blättererz, Blei und Gold mit Tellur, Antimon und Schwefel verbunden. Nach Berzelius: $(9\,PbS)(Sb_2S_3) + 9\,(PbS)(Au_2Te_6)$.

Geschichtliches. Da das Gold in der Natur gediegen, im aufgeschwemmten Lande, im Sande der Flüsse vorkommt, so ist es wahrscheinlich, daß es das erste den Menschen bekannte Metall war. Aus der heiligen Schrift erfahren wir, daß sich das Gold in dem Theile der Erde fand, wo die Menschen zuerst ihre Wohnung aufgeschlagen haben. Moses führt an, in dem Lande Hevilah, welches von dem aus dem Garten Eden kommenden Flusse Pison begrenzt wurde, fände sich Gold, und das Gold desselbigen Landes sei köstlich. Hiob sagt, die Erde führe Gold (Hiob 28, 1: Es hat das Silber seine Gänge und das Gold seinen Ort). Aus dem Worte Mosis zieht Napier in einer Abhandlung über die Gewinnung und Verarbeitung der Metalle bei den Alten zwei Schlüsse, nämlich erstens: man habe damals schon andere Fundorte des Goldes gekannt, und zweitens: zu Mosis Zeiten seien schon verschiedene Sorten von Gold im Umlauf gewesen. Ob man zu Zeiten Mosis die Darstellung des reinen Goldes gekannt habe, ist wohl nicht mit Gewißheit nachzuweisen; an den späteren Stellen des alten Testamentes geschieht aber des geläuterten Goldes und Silbers häufig Erwähnung (z. B. Sprw. 17, 3: Wie der Tiegel Silber und der Ofen Gold, also prüfet der Herr die Herzen). Das Silber und Gold werden von den unedlen Metallen auf gleiche Weise getrennt, die Kenntniß des einen Verfahrens lehrt das andere kennen. Die Trennung der beiden edlen Metalle von einander ist aber weit schwieriger und es ist wohl anzunehmen, daß man im Alterthume diese Trennungsmethoden noch nicht gekannt habe. Aus dem Worte Mosis geht dieses deutlich hervor, indem er dem Golde von verschiedenen Fundorten verschiedene Eigenschaften beilegt, die sich nur auf die Feinheitsgrade oder den Gehalt an reinem Gold beziehen können.

Die geringe Menge des Silbers, welche das gediegene Gold enthält, benimmt ihm wenig von seiner Schönheit und seinem Ansehen; es ist daher um so mehr anzunehmen, daß das im Alterthume curstrende Gold noch silberhaltig war, und daß die alten Metallurgen sich darauf beschränkten, die unedlen Metalle fortzuschaffen. Es ist dieses um so wahrscheinlicher, da die Scheidung des Silbers vom Golde vollständig nur mit Hülfe der Salpetersäure oder Schwefelsäure bewirkt werden kann; wir haben aber keine geschichtlichen Nachweise darüber, ob man zur Zeit Mosis diese Säuren gekannt habe oder nicht. Nach allen geschichtlichen Forschungen muß man glauben, diese Säuren seien erst in bedeutend späterer Zeit entdeckt worden. Und doch kann man dieses bezweifeln, denn in neuerer Zeit fand Herapath auf dem zur Einballirung einer altägyptischen Mumie gebrauchten Zeug schwarze, mit Silberlösung gemachte Zeichnungen, woraus er den Schluß zieht, daß die Salpetersäure den alten Aegyptern bekannt gewesen sei; wenn dieses der Fall ist, so kann man wohl mit Recht annehmen, daß die Alten das Verhalten dieser Säure gegen Gold und Silber ebenfalls gekannt hätten.

Das Gold wurde schon beim Bau der Stiftshütte in der Wüste gebraucht und theils als Platten verwendet, theils zu feinen Drähten ausgezogen und in die Kleider der Priester verwebt, woraus hervorgeht, daß die Israeliten von den Aegyptern die Kunst des Goldschlagens erlernt hatten, eine Kunst, die damals in Aegypten schon vielfach betrieben wurde. Später wurde eine große Menge Gold beim Bau des Tempels des Salomo gebraucht.

Die Heiden verfertigten ihre Götzenbilder häufig von Gold, Herodot erwähnt solcher Statuen von ansehnlicher Größe. Den Heiden ahmten es die Israeliten nach, als sie Aron zur Anfertigung des goldenen Kalbes veranlaßten. Nach den Berichten der Schrift vernichtete Moses dieses Kalb bei seiner Rückkehr vom Berge Sinai, indem er es im Feuer verbrannte und es zu Staub zerstampfte. Ueber diese Art der Vernichtung hat sich eine lebhafte Controverse erhoben, indem man sich die Verbrennung des Goldes nicht erklären kann; einige Forscher, Goguet und nach ihm Kitto, glauben, Moses habe das Gold mit einem Zusatz von Nitrum oder Soda verbrannt, aber sie wußten wahrscheinlich nicht, daß das Nitrum nicht die geringste Wirkung auf das Gold ausüben konnte; ein anderer Forscher, Napier, bemerkt, man könne die ganze Schwierigkeit leicht erklären, wenn man annähme, Moses habe das Götzenbild geschmolzen, das Gold in Barren ausgegossen, diese durch Hämmern in Blattgold verwandelt und letzteres zu Staub gerieben, um es von den Israeliten trinken zu lassen!

Das Gold häufte sich im Alterthume in einzelnen Ländern in einer unglaublich großen Menge an, welches wohl dadurch bewirkt wurde, daß damals nur sehr wenig Verkehr unter den verschiedenen Völkern stattfand. Jeder Eroberer führte so viel Gold, als er habhaft werden konnte, mit sich fort, nach einer Reihe von glücklichen Feldzügen waren daher die Cassen des Siegers mehr wie gefüllt. Aus diesen Quellen stammt der Ueberfluß an Gold, welches während der Weltherrschaft Roms aus den Provinzen herbeiströmte. Aus derselben Quelle stammt das Gold, welches der König David sammelte und welches zum Bau des Tempels verwendet wurde, dessen Menge zu einem jetzigen Werth von 6000 Millionen Thlr. geschätzt ist! (So 1 Chr. 28, 14: Siehe ich habe in meiner Armuth verschaffet zum Bau des Tempels des Herrn an hundert tausend Centner Gold und tausendmaltausend Centner Silber.)

Der Gewinnung des Goldes und des Silbers durch

Amalgamation erwähnen Vitruvius und Plinius; das von Letzterem beschriebene Verfahren ist fast dasselbe, welches wir noch heute anwenden.

Alchemie. Mit dem Untergange des römischen Reiches scheint die Ausbeutung und Scheidung des Goldes mehr oder weniger vernachlässigt worden zu sein. Statt dessen trat aber eine neue Periode ein, während welcher man nach noch Höherem trachtete und, nicht mehr mit der Benutzung der durch die Natur gelieferten Goldmengen zufrieden, dahin strebte, die unedlen Metalle in edle zu verwandeln. Wenngleich durch die Alchemie — so nannte man die Goldmacherkunst — nie der beabsichtigte Zweck erreicht worden ist, so haben doch die Arbeiten ihrer Anhänger vielfach den Weg zur Entwicklung und Ausbildung unserer modernen Chemie gebahnt; wir verdanken dem eisernen Fleiß und der unermüdlichen Geduld der Alchemisten manche wichtige Entdeckung, die sich noch heute brauchbar erweist. Genau den ersten Ursprung der Alchemie zu bestimmen, ist wohl nicht möglich; die alten Alchemisten suchten ihn so weit wie möglich in das graue Alterthum zu verlegen und nennen als den Begründer ihrer Kunst den Hermes Transmegistus; aber dieser selbst scheint nebst seinen Schriften, die aus 36525 Bänden bestanden haben sollen, nur der Fabel anzugehören, denn in alten Schriftstellern finden wir seiner nie erwähnt, und die Autoren des Mittelalters sind nicht einig, ob dieser Hermes, als dessen Geburtsort allgemein Aegypten bezeichnet wird, etwa der 1900 v. Chr. lebende König Siphoas, oder der 2700 v. Chr. lebende König Thot, oder Moses, oder gar Adam selbst gewesen sei!

Die ersten Lehren von der Veredlung der Metalle sind wohl von der Alexandrinischen Schule ausgegangen, die ersten geschichtlichen Belege finden wir bei den Griechen am Ende des vierten Jahrhunderts und diese hatten ihre Kenntnisse von den Aegyptern zu Alexandria erlernt. Von den Aegyptern lernten die Araber nach ihrem Einfall und der Unterwerfung des Landes, sie nahmen die erworbenen Kenntnisse auf ihren Eroberungszügen mit nach Spanien und von hier aus verbreiteten sie sich allmälig über das ganze Abendland. Der erste, durch seine Arbeiten wirklich bedeutende Alchemist, dessen Namen und Werke uns die Geschichte überliefert hat, ist Geber, der im achten Jahrhundert lebte. Bei ihm findet sich zuerst die Lehre, daß alle Metalle aus zwei eigenthümlichen Stoffen zusammengesetzt seien, und zwar aus Quecksilber und Schwefel; doch er sagt selbst, diese Lehre sei nicht neu, sondern schon von den Alten begründet worden. Geber kannte schon manche Eigenschaften des Goldes und er erwähnt dessen auch als Heilmittel.

In späteren Zeiten betrachtete man die unedlen Metalle als krankhafte Zustände der edlen und suchte sie durch eine Medicin, den Stein der Weisen, zu heilen und sie in edles Silber und dieses dann in Gold zu verwandeln. Der Stein der Weisen war Universalmedicin, ein Elixirium vitae, er sollte seinen Besitzer vor jeglicher Krankheit beschützen und ihm ewiges Leben gewähren.

Die Hauptmittel, deren die Alchemisten sich bedienten, waren das Quecksilber und das Königswasser, oder eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, von der sie wußten, daß es den König der Metalle, das Gold, zu lösen im Stande sei. Mit allen ihren Operationen waren vielfältige Ceremonien verbunden, von deren richtiger Ausführung das Gelingen des großen Werkes abhängen sollte. Viele dieser Adepten wußten sich das Vertrauen der Großen zu gewinnen, in so hohem Grade, daß es kaum einen Fürsten gab, der an seinem Hofe nicht einen Goldmacher gehalten hätte, den sie dann, nachdem sie gewöhnlich große Summen Geldes an ihn verschwendet hatten, als einen Betrüger erkannten und als solchen bestraften. Jahrhunderte lang dauerte dieses Unwesen, ja noch zu Zeiten, wo ein Lavoisier lebte, konnte ein englischer Alchemist nach dem Gebilde seiner Phantasie nach dem Stein der Weisen suchen. Mit den Schwindlern, welchen es nur um einen unrechtmäßigen Gelderwerb zu thun war, sind aber nicht Männer zu verwechseln, die ihr Leben in eifrigen Studien, in mühevollen Arbeiten verbrachten und, zwar nach der Transmutation der Metalle forschend, doch Wissenschaft und Künste mit vielen Verbesserungen und Erfindungen bereicherten. Zu diesen gehören Roger Baco, der im dreizehnten Jahrhundert lebte und ein Werk über Alchemie schrieb. Van Helmont glaubt zwar an die Möglichkeit der künstlichen Darstellung des Goldes, er erniedrigt sich aber nicht dadurch, daß er behauptet, selbst Gold gewonnen zu haben. Bergmann giebt eine Uebersicht alles dessen, was auf dem Gebiete der Alchemie geleistet ist, und kommt zu dem Schlusse, die Veredlung der Metalle müsse möglich sein, wenn nicht alle geschichtlichen Nachweise unrichtig seien. Ein anderer bekannter Alchemist ist Boyle. Weniger bekannt dürfte es indessen sein, daß selbst der berühmte Sir Isaak Newton sich mit der Alchemie beschäftigt habe. Dieses Factum wurde erst vor kurzer Zeit entdeckt und findet sich in der letzten Ausgabe seiner Lebensbeschreibung von Brewster verzeichnet. Wir wissen jetzt, daß er jahrelang das Streben der Goldmacher verfolgt und sich ihm mit ganzem Eifer hingegeben habe; hierdurch ist auch seine scheinbare Gleichgültigkeit für andere Dinge erklärlich, welche er dadurch bewies, daß er so lange mit der Bekanntmachung seiner größten Entdeckungen zögerte.

Vorkommen des Goldes. Mit Ausnahme des Eisens ist wohl kein Metall so allgemein verbreitet wie das Gold; sehr häufig findet es sich aber in so geringer Menge, daß es entweder der Beachtung entgeht, oder daß die Kosten der Gewinnung seinen Werth übersteigen. In anderen Ländern sind aber so große Mengen davon angetroffen worden, daß diese als wahre Goldgruben zu bezeichnen sind; hierher gehören namentlich das in neuester Zeit so wichtig gewordene Californien und Australien. Das am meisten goldführende Gestein ist der Quarz und dieser bildet dann gewöhnlich stärkere oder schwächere Gänge im Granit. Die Hauptquellen, aus denen die größte Menge des Goldes gewonnen wird, sind aber die Alluvionen, die aus Sand und Kies bestehen, die durch Verwitterung des Quarzes, Granits oder anderer plutonischer oder metamorphischer Gesteine entstanden und durch die Macht der Wasserströmungen von ihren Lagerstätten fortgeschwemmt sind. In diesen Ablagerungen findet es sich stets in metallischer Form; es ist aber nie vollkommen rein, sondern immer mit mehr oder weniger Silber, Kupfer und anderen Metallen verbunden.

Es ist schwer, wenn nicht unmöglich, genau die Fundorte des Goldes zu bestimmen, von denen die Alten ihre Reichthümer erhielten. Man kann wohl als gewiß annehmen, daß viele jetzt erschöpfte Lager, von denen wir keine Kenntniß mehr besitzen, früher eine große Ausbeute des edlen Metalls gewährten. Der Name des Goldlandes, dessen am häufigsten im alten Testament erwähnt wird, ist Ophir. Dieser Name findet sich im Hiob und wird später häufig in der jüdischen Geschichte erwähnt. Das Land Ophir scheint das Californien und Australien der alten Welt gewesen zu sein. Die Auffindung seiner Lage ist noch heute ein nicht gelöstes Problem, wir wissen weder in welcher Gegend, noch in welchem Welttheil es zu suchen sei. Die Hebräer standen mit diesem Lande von der Zeit David's bis zur Zeit Josaphat's in Verbindung. Einzelne Forscher weisen ihm einen Platz auf einer Insel im rothen Meere an; aber dieses stimmt nicht mit der Nachricht überein, daß die Flotte des Salomo 3 Jahre zu einer Reise in dieses Land gebrauchte. Diese Flotte brachte von dem Lande nicht nur 420 Ctnr. Gold, sondern Gewürze, Elfenbein, Ebenholz und Eibenbaumholz (Almuggimholz) zurück, 1 Kön. 9, 28 und 10, 11. Hiernach haben Andere es nach Zanguebar auf der Ostküste Afrikas verlegt; nach Anderen ist es bei Guinea, nach Anderen bei Karthago, nach Anderen in Ostindien, oder sogar in Peru oder anderen Theilen Amerikas zu suchen.

Herodot führt an, das an der Quelle des Indus lebende Volk erhielte eine große Menge Gold von der östlichen Grenze der großen bactrischen Wüste und den Steppen von Kobi; er erwähnt auch der ergiebigen Gruben im Norden, deren Ueberbleibsel von Pallas in seinen Reisen am Ural beschrieben wurden und gleichfalls von Lepechin und Gmelin besucht sind. Diese aufgegebenen Bergwerke, welche das vollkommene Gepräge eines sehr hohen Alters tragen, sollen das Werk alter nomadischer Völker, wahrscheinlich der Scythen gewesen sein.

Es ist sicher, daß im Alterthume sehr viel Gold in den Bergwerken Nubiens und Aethiopiens gewonnen wurde. Belzoni entdeckte, daß eine große Strecke der Sahara-Gebirge Gold geliefert hätte, und vermuthet, die Pharaonen haben von dort ihre Schätze erhalten. Jacob berechnet, daß dort jährlich eine Ausbeute im Werth von nicht weniger als 40 Millionen Thaler gemacht worden sei.

Reiche Silberminen finden sich in Attica; Goldminen in Thracien und auf der Insel Thasus. Thessalien lieferte goldreiche Erze und Epirus Silber. Dieses sollen die Orte sein, von denen die Athener ihre edlen Metalle erhielten.

Die Römer zogen ihr Gold, außer aus ihren eroberten Provinzen, aus dem nördlichen Italien, aus der Provinz Aosta, von den norischen Alpen und Illyrien. An letzterem Orte wurde das Gold eine Zeit lang massenhaft gewonnen; man fand es dort theils in Form großer Körner, theils trieb man Bergbau darauf; es war so rein, daß nicht mehr als ein Achtel davon beim Läutern verloren ging. Die große Menge des Goldes drückte seinen Werth so herab, daß es fast um ein Drittel in ganz Italien fiel; diese Ausbeute veranlaßte die Eigenthümer, weniger Arbeiter zu beschäftigen, um durch eine geringere Production den Preis des Goldes wieder zu steigern.

Die Sage berichtet, daß die Phönicier in Spanien so große Mengen Silber gefunden hätten, daß sie nicht nur ihre Schiffe bis zum Wasserrand mit diesem Metall beluden, sondern auch ihre gewöhnlichsten Geräthschaften, sogar ihre Anker daraus verfertigten — ein Bericht, der ungefähr mit dem übereinstimmt, welchen die Nachkommen dieser Spanier von den Reichthümern Peru's machten. Sei es nun, daß dieser Bericht übertrieben ist oder nicht, gewiß ist, daß die Phönicier alsbald von dem Lande Besitz ergriffen und Colonien in dem jetzigen Andalusien anlegten. Es ist jetzt bekannt, daß in Spanien schon früh ein regelmäßiger Bergbau auf Gold, und namentlich in der Provinz Asturien, betrieben wurde. Der Tajo und andere Flüsse sollen über goldenen Sand geflossen sein. Es unterliegt keinem Zweifel, daß der Reichthum dieses Landes durch die Colonien eines so thatkräftigen Volkes, wie die Phönicier, außerordentlich entwickelt wurde und nicht wenig dazu beitrug, einen großen Betrag der edlen Metalle der alten Welt zu liefern.

Es wird behauptet, die Römer hätten auch Gold aus den Quarzgängen Siebenbürgens gezogen und auch während der Besetzung Britanniens unter Trajan zu Ofogan im jetzigen Caermarthenshire Gold gewonnen. Es ist indessen wahrscheinlich, daß sie am letzteren Orte nur wenig gefunden haben.

Die wichtigsten Fundorte des Goldes, welche zu unserer Zeit ausgebeutet werden, sind: Australien, Californien, Mexico, die appalachischen Gebirge in Nord-Amerika; Brasilien, Peru, Chili in Süd-Amerika; Kordofan und Sofala in Afrika; der Ural in Sibirien, und Ungarn und Siebenbürgen in Europa. An vielen anderen Orten findet sich indessen Gold; diese wollen wir jetzt kurz erwähnen und dabei mit Europa anfangen und mit den neuesten Fundorten in Australien schließen.

Europa. Es giebt wohl kein Land, in dem sich nicht wenigstens Spuren von Gold fänden; diese fehlen auch nicht auf den britischen Inseln, man hat sie dort von Zeit zu Zeit ausgebeutet, selten sind aber die darauf verwendeten Kosten gedeckt worden. Einzelne Goldproben hat man in Wales, in den Seifenwerken von Cornwallis und in Devonshire entdeckt; am letzteren Orte hat man versucht, es bergmännisch zu gewinnen, ist jedoch bald wieder davon zurückgekommen. In Schottland kommt Gold zu Leadhills und Cumberhead in Lanarkshire und zu Glen Torrit in Perthshire, aber nur in geringen Mengen vor. Am Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckte man eine ziemlich bedeutende Quantität Gold zu Wicklow in Irland, wo es im Quarz und eisenführenden Sande verbreitet war. Man fand es dort namentlich in Körnern — Pepitas — von mehr oder weniger beträchtlicher Größe, eins dieser Körner wog 22 Unzen. Anfangs schien dieser Fundort sehr ergiebig zu sein, denn die Bauern sammelten am Ballinavalley-Fluß in Zeit von zwei Monaten eine Quantität Goldes, für welche 10,000 Pfd. St. bezahlt wurde. Darauf übernahm die Regierung die Ausbeutung, die Quelle versiegte aber bald, denn bei einem zweijährigen Betriebe

wurden nur 145 Unzen Gold gewonnen, die nicht hinreichten, um die Unkosten zu decken.

Die Rhone und andere französische Flüsse führen Gold, es existiren aber in Frankreich keine nur irgendwie bauwürdige Goldlager. Es ist wahrscheinlich, daß die früher ausgebeuteten Ablagerungen erschöpft sind, ebenso wie die in Spanien, welche früher reichen Ertrag gaben, jetzt aber vollkommen darniederliegen. Die Donau und manche andere Flüsse führen ebenfalls Gold, aber zu wenig, um es gewinnen zu können. Im Rheinthale zwischen Basel und Mannheim findet sich z. B. Gold mit Körnern von Titaneisen, die Goldblättchen sind aber so klein, daß 1100 bis 1400 davon kaum einen Gran wiegen. In den Flüssen der Schweiz, der Aar und der Reuß, hat man ebenfalls Gold nachgewiesen.

In der schwedischen Provinz Smaland zu Edefors findet sich eine Ader, in der das Gold theils gediegen, theils als Goldkies — goldführender Schwefelkies — vorkommt.

In Deutschland gewinnt man das Gold aus dem Schwefelkies des Rammelsberges und zu Freiburg, aus dem Arsenikkies von Reichenstein, dem Schwefelkies in Salzburg in Tyrol; man gewinnt es aber meistentheils beim Ausbringen der anderen Metalle, namentlich des Silbers, als Nebenproduct, z. B. auf der Okerhütte bei Goslar. In Piemont finden sich Gänge von goldführendem Kies im Gneiß am Fuß des Monte Rosa; der Centner Erz enthält dort nicht mehr als 10 bis 11 Gran Gold, welches aber reichlich die Kosten deckt.

Die einzigen wichtigen Goldgruben Europas sind die in Ungarn und Siebenbürgen, von denen die in Ungarn am reichsten sind. In diesem Lande sind vier verschiedene Goldwerke in Betrieb, und zwar:

1) Zu Kongsberg, wo das gediegene Gold in Schwefelsilber eingesprengt ist; dieses Erz findet sich dort in Adern und Nestern in einem verwitternden Feldspath, der der Trachytformation angehört;

2) zu Schemnitz;

3) zu Felsobanya; an beiden Fundorten ist das goldführende Erz gleichfalls Schwefelsilber, welches auf Gängen im Syenit und Grünsteinporphyr vorkommt;

4) zu Telkobanya in einer Ablagerung von Goldkies im Trappfels jüngster Bildung.

Die ungarischen Goldgruben scheinen nicht vor dem achten Jahrhundert betrieben worden zu sein.

In Siebenbürgen lagert das Gold gewöhnlich in Gängen von zelligem Quarz, eisenschüssigem Kalkstein, Schwerspath, Flußspath und Schwefelsilber. Diese Adern sind häufig sehr mächtig, sie variiren von 18 bis 30 Fuß und haben sogar manchmal eine Mächtigkeit von 120 Fuß. Auf der Grube zu Kapnik ist das Gold in Operment im Granit eingesprengt, zu Offenbanya, Nagy-Ag und Solotna ist es mit Tellur verbunden und ruht in einem syenitischen Stein.

Die jährliche Ausbeute Ungarns soll 2810 Pfd. in einem Werth von ungefähr 850,000 Thalern betragen.

Die Gruben zu Reichenstein in Schlesien sind seit mehreren Jahrhunderten verlassen worden; neuerdings ist es aber, nach einem von Plattner eingeführten Verfahren, möglich geworden, sie wieder zu betreiben; wir werden unten darauf zurückkommen.

Asien. Die Goldgruben Rußlands, welche die beträchtlichsten der alten Welt sind, müssen als diesem Welttheil angehörend beschrieben werden, weil sie theils am östlichen Abhange des Urals, theils in den Districten Tomsk und Yeniseisk in Centralsibirien gelegen sind. Die Gruben des Ural, zu denen auch die von Beresowsk bei Ekaterinburg zu rechnen sind, dehnen sich über fünf bis sechs Breitengrade aus. Das goldführende Gestein des Ural ist ein verwitterter Schwefelkies, der auf Quarzgängen bricht, er wird dort durch regelmäßigen Bergbau ausgebeutet. Häufiger ist das Gold aber mit anderen Metallen, Platin, Osmium-Iridium und Palladium, verbunden und findet sich in Trümmern oder Geschieben der ursprünglichen Bergart, die bis zu 10 Fuß Tiefe in lehmigem Thon zerstreut sind.

Zur Zeit Pallas' glaubte man, die Goldalluvionen Rußlands fänden sich nur in der Nähe von Ekaterinburg; aber unter den Regierungen der Czare Paul und Alexander fand man, daß sie sich mehrere Grade weit südlich und nördlich von dieser Localität ausdehnen. Erst unter der Regierung des letzten Czaren, Nicolaus, entdeckte man den Goldreichthum der großen östlichen Regionen Sibiriens. In diesen Regionen erhebt sich der Boden in niedrigen Hügelreihen, ähnlich wie die am Ural, die sich gleichfalls vom Norden zum Süden erstrecken. Sie sind Ausläufer der großen Kette des Altai, welche Sibirien von China trennt. Die Goldausbeute dieser Districte übertrifft jetzt die des Ural bedeutend, obgleich man am Ural im Jahre 1842 bedeutende Ablagerungen von goldhaltigem Sand aufgefunden hat. Die letztere Entdeckung wurde beim Abbruch einzelner alter Gebäude, die zum Goldwaschen gedient hatten, gemacht. Unter einem Pfeiler eines dieser Häuser fand sich eine Goldmasse, die gegen 80 Pfd. wog. Dieses Exemplar wird jetzt in den Sammlungen des Corps des Mines in Petersburg verwahrt. Größere Goldmassen kommen aber am Ural selten vor, die Goldkörner finden sich im Sande zerstreut und werden durch Waschen aus diesem gewonnen; 20 Centner des Sandes liefern selten mehr als 36 Gran Gold. Die Golddistricte am Altai sollen so groß wie ganz Frankreich sein, das Gold findet sich dort nicht nur im Sande des Bodens, sondern große Quantitäten werden auch durch Zerkleinerung und Verwaschung der Felsmassen erhalten. Vor nicht langer Zeit betrug die Goldausbeute in diesen östlichen Gegenden nicht ein Drittel von der des Ural, während im Jahre 1843 die Ausbeute dort schon nahezu jährlich für 17 Millionen Thaler Goldwerth und der Ural nur ungefähr 3 Millionen Thaler lieferte. Die Gesammtproduction Rußlands beträgt jetzt gegen 25 Millionen. In dem mit dem Jahre 1841 endigenden Jahrhundert lieferten die Minen zu Beresowsk ungefähr 24,500 Pfd. edle Metalle.

Europa erhält von den übrigen Theilen Asiens wenig Gold, weil, wie Ure (dessen Abhandlung vielfach von uns benutzt ist) bemerkt, die Einwohner ihr Vermögen an edlen Metallen mit der größten Sorgsamkeit zusammenhalten. Das Gold findet sich in manchen Flüssen Syriens und anderen Theilen Kleinasiens. Der Pactolus, ein kleiner Fluß in Lydien, soll über goldenen Sand geströmt sein, und hier soll Crösus seinen sprüchwörtlich gewordenen Reichthum gesammelt haben. Im

Cailas-Gebirge in Kleinthübet existiren viele Goldgruben in Quarzgängen, die einen leicht verwitternden rothen Granit durchsetzen. Gold findet sich ebenfalls in Hindostan und auf den Inseln des östlichen Archipelagus; es kann auch nicht bezweifelt werden, daß sich große Mengen davon in Japan und China finden, obgleich wir nichts Bestimmtes über das Vorkommen in diesen Reichen wissen.

Afrika. Man nimmt jetzt ziemlich allgemein an, daß das im alten Testament so häufig erwähnte Goldland Ophir in Afrika gelegen habe. Ein District dieses Welttheils heißt heute die Goldküste, durch deren Namen schon das Vorhandensein des edlen Metalls angedeutet wird; diese Küste lieferte früher eine ziemlich bedeutende Ausbeute an Gold, die jetzt sehr abgenommen hat. Die Goldküste, an der Westseite Afrikas, wird aber höchst wahrscheinlich nicht das Land Ophir gewesen sein, denn dieses versetzt man an die Ostküste, der Insel Madagascar gegenüber, wo noch heute Gold gewonnen wird. Die Hauptmenge des Goldes in Afrika findet sich in Kordofan, dem alten Aethiopien, zwischen Darfur und Abyssinien, und in der westlichen Region, welche sich südlich vom Flusse Senegal nach der Palmenküste zu erstreckt. Das Gold kommt dort in Flimmern in aufgeschwemmter, eisenhaltiger Erde und im Bette kleiner Ströme und Flüsse vor. Das von Afrika exportirte Gold kommt stets in Form von Staub zu uns, wodurch bewiesen wird, daß es durch Auswaschen gewonnen ist. Obgleich Afrika früher viel Gold geliefert haben muß, so wird doch jetzt der Werth des jährlichen Exports nicht viel über 30,000 Thaler geschätzt.

Süd-Amerika. Die größte Menge des Goldes, welches von Süd-Amerika in den Handel gebracht wird, kommt von Brasilien, und dieses Land war früher die bedeutendste Goldquelle der neuen Welt; jetzt werden seine Goldminen und Goldsande aber sehr schwach betrieben. Die größte Goldmenge wurde in Brasilien zwischen den Jahren 1753 und 1763 gewonnen, seit der Zeit hat die Production jährlich abgenommen. Der goldführende Sand wurde zuerst zu Catapreta im Thale des Mandi, eines Nebenflusses des Rio-Dolce, im Jahre 1682 entdeckt; seitdem hat man ihn am Fuße der großen Bergkette, welche parallel mit der Küste von 5 bis 30° südlicher Breite läuft, vielfach verbreitet gefunden. Das Gold kommt in fast allen Nebenflüssen des Francisco, Araguay, Tocantius und Guapore, namentlich aber in denen des Francisco vor. Die Felsmassen bestehen dort gewöhnlich aus Granit, welcher mit einer rothen, eisenreichen, oft 40 Fuß tiefen Erdschicht bedeckt ist. Aus dieser Erde wird das Gold durch Waschen gewonnen, selten oder kaum wird Bergbau auf Gold in Brasilien getrieben. Die wichtigsten Goldwäschen sind bei Villa Rica in der Nähe von Cocães etablirt, wo das Gold entweder im Flußsande oder in den Niederungen der Thäler abgelagert ist. Die Goldkörner oder Pepitas haben dort mancherlei verschiedene Formen und haften oft an Stücken von Eisenglanz.

Das Gold kommt außerdem in manchen anderen Gegenden Süd-Amerikas an den beiden Abhängen der großen, mit der Westküste parallel laufenden Bergkette vor. Peru ist reicher an Silber als an Gold, an einigen Orten wird aber Bergbau auf Gold getrieben. Das Gold findet sich dort auf Gängen von Fettquarz, welche die Urgesteine durchschneiden. Die Goldausbeute von Columbien, Neugranada und Venezuela wird durch Waschen des Alluviums erhalten.

Nord-Amerika. Die größte Menge des curfirenden Goldes wird auf dem nordamerikanischen Continent gewonnen, und dieser nimmt jetzt in Betracht der Goldproduction den Rang ein, welcher früher Süd-Amerika zukam. Der Verfall der südamerikanischen Goldgewinnung ist wohl weniger in einer Erschöpfung der Gruben zu suchen, sondern ist erklärlich durch den dort herrschenden Mangel an Unternehmungsgeist und Arbeitslust, wodurch denn auch das zu solchen Werken erforderliche Capital nicht zu beschaffen ist. Nord-Amerika producirte schon lange vor der Entdeckung Californiens Gold, es wurde damals in ziemlich beträchtlicher Menge in Mexico gewonnen. Dort fand es sich, wie in Peru, mit Silbererzen zusammen und wurde mit dem Silber aus diesen geschieden. Später entdeckte man eine bedeutende Goldregion in den Vereinigten Staaten, die sich am östlichen Abhange der Appalachen in südlicher Richtung vom Fluß Rappahannock in Virginia bis zum Coosa, einem Nebenfluß des sich in den mexicanischen Meerbusen ergießenden Alabama, erstreckt. Das Gold findet sich in geringerer Menge auch nördlich von diesen Gebirgen, bis zum Staate Maine und selbst in Canada, wo in neuerer Zeit eine Ausbeutung mit günstigem Erfolge begonnen ist. Das Vorkommen von Goldflittern und Goldkörnern in den Flüssen im Osten Canadas ist seit längerer Zeit bekannt, die Chaudière Mining Company schickte im Jahre 1851 dort gewonnene Goldproben zur Weltausstellung. Reicher als diese Gegenden sind aber die Staaten Virginia, Nord- und Süd-Carolina und Georgia; das Gold kommt dort meistens mit Schwefelkies gemengt vor und wird zum größten Theil nach dem Zerkleinern der Kiese durch Amalgamation gewonnen.

Alle früheren Fundorte in Amerika und den übrigen Welttheilen wurden durch die neueren Goldentdeckungen in Californien und Australien verdunkelt. Diese Entdeckungen haben schon jetzt eine vollständige Umwälzung in Betreff der jährlichen Goldproduction bewirkt, deren Folgen, obgleich man sie deutlich an ihrem Einfluß auf Handel und Auswanderung verspürt, doch erst anfangen, sich zu entwickeln; sie werden mit ihren wichtigsten Resultaten erst in der künftigen Geschichte der Welt hervortreten.

Die erste dieser Entdeckungen wurde im Jahre 1847 gemacht; Californien, ein bis dahin wenig gekanntes und beachtetes Gebiet an der entferntesten südwestlichen Grenze Nord-Amerikas, erlangte dadurch plötzlich eine große Wichtigkeit und wurde zum Eldorado der neuen Welt. Die eigentliche Goldregion nimmt den nördlichen Theil Californiens ein, beginnt nahe am Ausfluß des Sacramento unter dem 39° n. Br. und 122½° w. L. und erstreckt sich in nordöstlicher Richtung bis zur Stadt und Bay San Francisco, von wo sie sich in nördlicher und südlicher Richtung ausdehnt. An diesem Punkte vereinigen sich zwei Flüsse und ergießen sich zusammen ins Meer, — der Sacramento, vom Norden kommend

und durch ein mit Bergketten begrenztes Thal fließend, und der San Joaquim, der vom Süden nach Norden durch ein ähnliches Thal strömt, welches an der einen Seite durch das Felsengebirge — Rocky Mountains — und an der anderen Seite durch die Bergkette begrenzt wird, welche die Westküste bedeckt.

Die ersten Goldspuren wurden auf dem Besitzthum eines schweizer Auswanderers, des Capitain Sutter, der ein wohlhabender Ansiedler am Ufer des Sacramento geworden war, im September 1847 aufgefunden. Es geschah bei der Errichtung von Sägemühlen, als der Baumeister Mr. Marshall einzelne glänzende Theilchen im Sande des Mühlgerinnes wahrnahm, die sich bei der Prüfung als Gold erwiesen; bei Anstellung näherer Nachforschungen ergab sich, daß das edle Metall sehr allgemein verbreitet im Sande des Flusses vorkomme. Die Entdeckung wurde bald den Arbeitern bekannt, diese trugen die Nachricht davon nach San Francisco und in nicht langer Zeit war die ganze Einwohnerschaft des Städtchens und die zerstreuten Ansiedler der Umgegend am Sacramento versammelt und mit Goldwaschen beschäftigt. Die Ausbeute überstieg die kühnsten Erwartungen, neue und reichere Gruben wurden rasch nach einander entdeckt, das Gold fand sich in den meisten Nebenflüssen des Sacramento, im Schlamme dieses Flusses, in den Betten vertrockneter Bäche und an den Abhängen der Hügel. Die interessante Neuigkeit verbreitete sich rasch in die umliegenden Länder, nach Mexico, nach Süd-Amerika, nach Nord-Amerika, nach den Vereinigten Staaten und von dort nach Europa. Von allen Gegenden strömte ein Zug von Menschen nach der früher kaum gekannten, plötzlich aber im Munde eines Jeden lebenden Region; nach wenig Monaten war ein Fleck der Erde von Europäern und Amerikanern bewohnt, welcher früher fast nur als ein Aufenthalt für einzelne indianische Stämme gedient hatte. Goldgräber und Bergleute verbreiteten sich über das ganze Land. San Francisco, welches vor sehr kurzer Zeit wenig mehr als ein Dorf war, verwandelte sich in einen reichen, wichtigen Ort, voll regen Lebens und Betriebsamkeit.

Anfangs glaubte man, der Ertrag würde bald erschöpft sein; diese Vermuthung hat sich aber als unbegründet erwiesen; denn obgleich die Einwanderung von Jahr zu Jahr zugenommen hat, so scheinen die Goldschätze doch unerschöpfbar zu sein, sie finden sich im Gestein und im Boden dort überall zerstreut, werden jetzt mit größerer Sorgfalt und mit verbesserten Apparaten gewonnen, so daß der Ertrag immer zugenommen hat, bis auf die letzten Jahre, welche weder Zunahme noch Abnahme gezeigt haben.

Professor Blake, welcher die geologischen Verhältnisse Californiens genau erforschte, sagt, die ganze Formation der Sierra, durch welche die Hauptflüsse strömen, bestehe mit Ausnahme der diluvianischen Ablagerungen theils aus vulcanischen, theils aus metamorphischen Gesteinen. Die ersteren sind in den niederen Theilen meist porphyrartig, während in bedeutenderen Höhen trachytische Massen vorwalten. Die metamorphischen Gesteine bestehen aus Talk- und Glimmerschiefern, metamorphischen Kalk- und Sandsteinen mit Lagern von Conglomeraten. Die diluvianischen Ablagerungen haben in dem Theil des Landes, welchen Blake bereiste, dieselbe Ausdehnung wie die Goldfelder. Sie finden sich auf einem Landstrich von 30 bis 60 engl. Meilen Breite, der mit der Bergkette parallel läuft. Sie kommen ebenfalls an den niederen Hügeln der Sierra vor und erstrecken sich häufig einige Meilen weit in die Ebene. Die Bestandtheile dieser Ablagerungen variiren sehr beträchtlich; in den niederen Thälern und Ebenen zwischen den Abhängen der Hügelreihen scheinen sie aus Kiessandbetten zu bestehen, welche manchmal größere Massen von Quarz und anderen harten Felsmassen enthalten. Auf den höher liegenden Ebenen sind diese Kieslager gewöhnlich mit einem rothen, mit grobem Sand gemischten Lehm bedeckt; hier ist das auf dem Fels ruhende Kieslager sehr reich an groben Quarzstücken. An anderen Punkten fehlen die Kieslager und man findet statt derselben Conglomerate und einen weichen zerreiblichen Sandstein. Das Gold findet sich überall, wo diese Ablagerungen nur irgend welche Ausdehnung erlangen; es ist dann meistens in dem Kies, welcher unmittelbar auf dem Fels ruht, verbreitet. Hundert Pfund von dem Kies liefern eine Goldausbeute, deren Werth von 15 bis 40 Cents variirt. (1 Dollar = 100 Cents = 1 Thlr. 12 Sgr. 10 Pf.) An vielen Orten ist die Ausbeute aber bei Weitem nicht so beträchtlich; an manchen Stellen, namentlich in der Ebene, ist es gar nicht möglich, das Gold zu gewinnen, weil es an Wasser zum Verwaschen der Erze fehlt.

Es wurde ein Ort entdeckt, der mit Recht den Namen Berg Ophir erhalten hat und dessen Boden aus mit Gold durchsäetem Thon und einem weichen Schiefer besteht. Dieser Schatz ruht 30 Fuß tief unter der Oberfläche; sieben Mexicaner, welche ihn auffanden und ihr Geheimniß nur eine Woche lang bewahrten, gewannen in dieser kurzen Frist 217,000 Dollars. Andere Goldgräber holten die Erde in Körben aus einem zwanzig Fuß tiefen Schacht und fanden in jedem Korbe von 8 bis 12 Dollars Gold.

In Californien sind manche größere Goldklumpen gefunden; es scheinen aber nie auffallend große Massen entdeckt zu sein. Die ganze Ausbeute an Gold in Californien bis zum Ende des Jahres 1855 wird zu einem Werth von ungefähr 425 Millionen Thaler geschätzt; seit der Zeit beträgt die jährliche Production durchschnittlich 95 Millionen Thaler.

In neuerer Zeit sind in Britisch-Columbien große Goldlager entdeckt worden. Dieselben liegen am Fraser River und erstrecken sich in einer Ausdehnung von 400 engl. Meilen von Fort Hope bis Fort Alexander. Von den Nebenflüssen des Fraser weiß man, daß der Thomson und Bridge goldführend sind; der letztere wird bereits auf einem Laufe bis zu 30 oder 40 Meilen von seinem Einfluß in den Fraser ausgebeutet. Die Goldlager von Britisch-Columbien sind von großer Wichtigkeit; sie können in Betreff des Reichthums allerdings nicht mit denen Californiens und Australiens rivalisiren, sie erstrecken sich aber über eine große Fläche Landes und können vielen Goldgräbern Beschäftigung geben.

Australien. Die allgemeine Aufregung, welche durch die californischen Entdeckungen bewirkt wurde,

hatte kaum etwas nachgelassen, als man in den britischen Besitzthümern bei den Antipoden neue Goldquellen fand, die nicht weniger ergiebig als jene zu sein versprachen. Die californischen Schätze wurden im September 1847 entdeckt, im Frühjahr 1851 wurde man mit den lange verborgenen Reichthümern des östlichen Australiens bekannt. Es ist eigenthümlich, daß diese zweite Entdeckung nicht früher gemacht wurde, denn schon im Jahre 1841 wurde Clarke auf die dortige Gebirgsformation aufmerksam und fand geringe Mengen von Gold in nicht weiter Entfernung von Sidney und sprach seine Meinung dahin aus, daß die blauen Berge sicher goldführend seien. Im Jahre 1845 wurde dieses von Sir Roderick Murchison bestätigt, als er die östliche Gebirgskette Australiens mit den Formationen des Urals verglich. Im Jahre 1846 empfahl Murchison sogar den arbeitslosen Bergleuten von Cornwallis, nach New-South-Wales auszuwandern und dort in den Trümmern und Geschieben der australischen Cordilleren nach Gold zu graben. Seine Schriften und Anregungen waren nicht ohne Erfolg, denn schon 1847 erhielt er mit Goldproben begleitete Briefe von Speculanten in Sidney und Adelaide, welche auf seine Veranlassung nach diesem edlen Metall geforscht hatten. Bald darauf benachrichtigte er den Colonialminister Grafen Grey: seine Vermuthungen schienen auf eine Weise bestätigt zu werden, die eine große Veränderung in der Colonie hervorbringen würde.

Die Entdeckung der eigentlichen Goldgruben wurde endlich durch die Vermittlung eines Herrn Hargraves gemacht, der kürzlich von Californien gekommen war und sich seitdem mit der Erforschung eines Gebiets in Australien beschäftigt hatte. Am 3. April 1851 schrieb er an den Colonialsecretair, zeigte ihm an, seine Forschungen haben ein günstiges Resultat geliefert, und erbot sich, den Regierungsbeamten für eine Vergütung von 500 Pfd. St. die von ihm aufgefundenen Goldgruben anzuweisen. Er erhielt die Antwort, der Colonialsecretair sei nicht ermächtigt, einen solchen Handel abzuschließen; wenn Herr Hargraves sich aber auf die Liberalität der Regierung verlassen wolle, so könne er sicher darauf rechnen, nach dem Werth seiner Entdeckung entschädigt zu werden. Hierauf ging er in einem Schreiben vom 30. April ein und bezeichnete die Orte, an denen er Gold gefunden hatte. Diese lagen bei Summer-Hill-Creek in der Nähe von Bathurst, ungefähr 150 englische Meilen westlich von Sidney in New-South-Wales.

Die Regierung hatte kaum diese Mittheilung erhalten, als die Entdeckung schon durch die Arbeiter, welche Hargraves bei seinen Nachforschungen verwendet hatte, allgemein bekannt wurde. Es verbreitete sich die Nachricht, daß diese Leute am 8. Mai mehrere Unzen Gold zu Summer-Hill-Creek gefunden hätten, am 13. desselben Monats hörte man schon von der Entdeckung eines 13 Unzen schweren Goldklumpens. Als dieses sich als factisch erwies, verließen Hunderte von Leuten sofort ihren gewöhnlichen Beruf und zogen zu den Goldgruben oder Diggings, welcher Name seit der Zeit in alle Sprachen aufgenommen ist. Das Goldfieber nahm immer mehr zu, am 19. Mai waren schon 400 Personen zu Summer-Hill-Creek versammelt; am 29. Mai 1000; am 5. Juni war ihre Zahl auf 1500 gewachsen.

Die Regierung ergriff sofort die zur Aufrechthaltung der Ordnung erforderlichen Maßregeln. Sie erließ eine vom 22. Mai 1851 datirte Proclamation, in welcher verfügt wurde, daß es vom 1. Juni ab Niemandem gestattet sei, ohne eine Erlaubniß der Regierung nach Gold zu graben, und worin die Beamten autorisirt wurden, diese Erlaubniß gegen eine Abgabe von 30 Shilling (10 Thlr.) monatlich zu ertheilen. Zugleich wurden die Herren Hargraves, Clarke und der Geometer der Regierung, Stuchbury, beauftragt, die verschiedenen Localitäten, an denen es wahrscheinlich sei, daß Gold gefunden werden würde, zu vermessen und aufzunehmen.

Der Unternehmungsgeist war jetzt aber in den Goldgräbern selbst erwacht, sie suchten und fanden bald neue und reichere Lagerstätten des edlen Metalls. Vom Summer-Hill-Creek, welcher Ophir genannt war, fand bald eine große Auswanderung nach dem Flusse Turon — einer anderen schon von Hargraves entdeckten Stelle, die etwas weiter nördlich liegt — Statt und dort waren im December schon 6000 Goldgräber beisammen. Später fand man das Gold noch an verschiedenen anderen Plätzen zu Bathurst und in den benachbarten Grafschaften Wellington, Roxburgh, Georgiana und Ashburnam. Darauf entdeckte man sein Vorkommen in südlicherer Richtung bei St. Vincent und endlich in der ganzen Bergkette von New-South-Wales von 27 bis 30° s. Br., namentlich aber in den südlichen Theilen der Provinz.

Der Fortschritt der Entdeckung beschränkte sich nicht auf New-South-Wales. Das Goldlager wurde noch weiter südwärts aufgedeckt und in einer Depesche vom 25. August 1851 theilte der Gouverneur Latrobe dem Grafen Grey mit, in der Colonie Victoria seien beträchtliche Goldmassen gefunden. Die drei dort zuerst namhaft gemachten Localitäten waren: Clune's Diggings, ungefähr 40 engl. Meilen von Melbourne, wo das Gold in einem Alluvium von Quarzsand lagert; Buninyong, bei Ballarat, ungefähr 80 Meilen von Melbourne oder 50 Meilen von Geelong, wo das Gold in festem Quarz vorkommt; und Deep-Creek, nur 19 Meilen von Melbourne, wo das edle Metall im Schiefer ruht. Später entdeckte man es fast dicht vor Geelong und ebenfalls an einem Orte, den man Mount Disappointment nannte, ungefähr 30 Meilen nordöstlich von Melbourne; endlich begannen die Einwohner Melbourne's sogar ihr Straßenpflaster aufzureißen, um das darin vorhandene Gold zu gewinnen.

Die allgemeine Aufregung, welche durch diese Entdeckungen in der Provinz Victoria hervorgerufen wurde, war selbst noch größer als zu Sidney. Die sämmtlichen Einwohner der Umgegend zogen nach den Gruben, Melbourne und Geelong waren fast verödet, selbst die Beamten der Regierung konnten nur auf ihren Posten zurückgehalten werden, nachdem man ihre Gehalte zuerst um 25 und dann um 50 Procent erhöht hatte. Sogar die wohlhabenden Pachter und Kaufleute wurden in den Strudel hineingezogen, theils weil sie die allgemeine Goldsucht theilten, theils weil ihnen, nachdem

ihre Arbeiter sie verlassen hatten, kein anderer Ausweg blieb. Eine Zeitlang war Ballarat der allgemeine Anziehungspunkt; die über den Reichthum dieses Ortes cursirenden Gerüchte sind fast unglaublich. Acht Quadratfuß dieses Bodens waren hinreichend, um sich ein Vermögen zu schaffen. Ein Mann hatte in einer Woche für 1500 Pfd. St. Gold gefunden, ein anderer für 1000 Pfd. St. Eine Gesellschaft von drei Leuten hatte an einem Tage zwanzig Pfund Gold gegraben!

Selbst Ballarat wurde bald wieder aufgegeben und durch ein neues Goldfeld am Mount Alexander, 90 Meilen nordwärts von Melbourne, verdrängt. Von den 6000 Goldgräbern zu Ballarat waren nach kurzer Zeit nur noch 1600 an diesem Orte, die übrigen waren nach Mount Alexander übergesiedelt und dort stieg die Zahl der Gräber bald auf 20,000. Zu dieser Zeit hatte der Golddurst seinen höchsten Gipfel erreicht. Die ganze Organisation der australischen Gesellschaft war für eine Zeitlang zerstört. Nach und nach wurden neue Fundorte des Goldes entdeckt und die Ausbeute wurde so bedeutend, daß in den Seehäfen wöchentlich 40 Centner Gold eintrafen.

In neuerer Zeit ist die Goldgewinnung in einen ruhigeren, regelmäßigeren Betrieb gekommen; es sind keine Gruben aufgefunden, die so fabelhafte Schätze wie Ballarat und Mount Alexander anfangs lieferten, aber man hat andere ebenfalls ergiebige Felder eröffnet und ein Blick auf die Karte der Golddistricte zeigt, daß das edle Metall in größerer oder geringerer Menge über die ganze Bergkette verbreitet ist, welche sich durch New-South-Wales und Victoria erstreckt. Das Arbeitsfeld dehnt sich noch immer aus; man wendet bessere Hülfsmittel und Maschinen an; eine Folge davon ist, daß, nachdem die erste Aufregung nachgelassen hat, jetzt ein Stadium des ruhigen und erfolgreichen Schaffens eingetreten ist und daß daher auch die Goldausbeute noch von Jahr zu Jahr zugenommen hat und jetzt ungefähr 13 Millionen Pfd. Sterling oder 86 Millionen Thaler beträgt. Man kann annehmen, daß bei der großen Anzahl von Arbeitern, welche jetzt beschäftigt sind und die sich namentlich auf einen regelmäßigen Betrieb werfen, die Ausbeute entweder noch steigen oder doch wenigstens sich auf diesem Punkte erhalten werde.

Die näheren Nachweise und namentlich die Ausbeute in den verschiedenen Ländern und Welttheilen werden wir am Schlusse dieses Artikels geben.

Ursprung und Lage der Goldschichten. Die Gangart, in welcher das Gold in Australien und manchen anderen Ländern vorkommt, ist der Quarz. Die Gegend bei Summer-Hill-Creek und am Turonflusse gehört nach Stuchbury's Beschreibung ganz dem Schiefergebirge an, es findet sich namentlich der Thonschiefer, der aber von allen übrigen ihm verwandten Schieferarten begleitet ist und häufig mit Gängen und Adern von Quarz abwechselt, die aber immer parallel mit den Absonderungsschichten des Quarzes laufen. In dieser Gegend strömen alle Wasserläufe dem Macquarriefluß zu. Der Quarz ist amorph, sehr selten krystallisirt und in der Nähe der Golddistricte findet sich stets Titaneisen, sowohl in Krystallen wie in formlosen Massen. Häufig findet man sowohl das Gold wie auch das Titaneisen in den Quarz eingewachsen. Nirgends in ganz Australien hat man Gold gefunden, welches nicht von dem Titaneisen begleitet gewesen wäre.

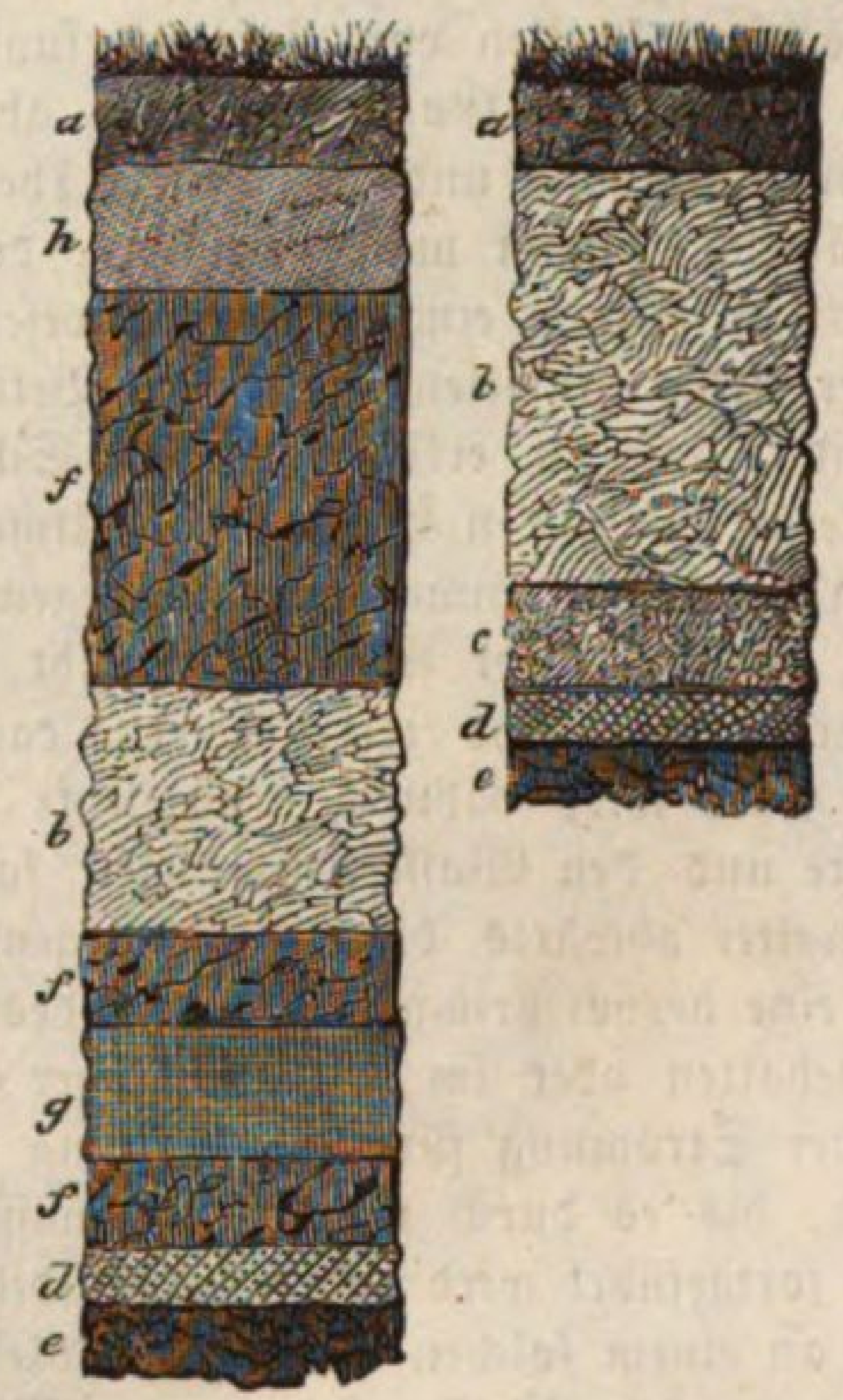
Geringe Mengen von Gold sind auf dem Gipfel und den höchsten Theilen von Bergen gefunden worden, gewöhnlich zeigen die Goldpartikelchen aber deutliche Spuren von Abreibung und der größte Theil fand sich in den Thälern. Wenn man annimmt, das Gold sei ursprünglich im Quarz eingeschlossen gewesen, so ist es nicht schwer, seine Anwesenheit in dem Bette der Wasserläufe und Flüsse zu erklären. Die Schiefermassen, welche so leicht durch den Einfluß der Atmosphäre zersetzt werden, verwittern immer mehr und legen die Quarzgänge frei, welche, ihrer Stützen beraubt, zusammenbrechen, herabstürzen und zertrümmern; das darin eingeschlossene Gold wird dadurch bloßgelegt; dem Gesetze der Schwere und den Wasserströmungen folgend, fällt es immer weiter abwärts, bis es durch irgend eine Höhlung oder eine hervorspringende Partie des Schiefergebirges aufgehalten oder im Schlamm oder Sand durch Aufhören der Strömung für eine Zeitlang ruhig abgelagert wird, bis es durch neue Wassermassen ergriffen und weiter fortgeführt wird; oder die Goldtheile können auch lange an einem solchen Orte liegen bleiben, indem die Strömungen der Wasser sich andere Wege bahnen, welches sehr häufig geschieht und wobei dann die Gerölle sich allmälig mit einer Erdschicht bedecken, wodurch das darunter liegende Gold verborgen wird. Es folgt daraus, daß das Gold sich immer mehr in Niederungen und Thälern anhäufen muß, so lange das ursprüngliche Gestein fortfährt zu verwittern und Thäler da sind, um die Ueberreste aufzunehmen.

In anderen Fällen muß man aber auch annehmen, daß das Gold nicht durch das Wasser aus den Gebirgen, denen die Flüsse ihren Ursprung verdanken, herausgespült werde, sondern daß das Gold nur an gewissen Stellen aus dem Boden, über welchen die Flüsse strömen, ausgewaschen werde. In vielen Fällen findet man nur an einzelnen Stellen des Bettes der Flüsse das Gold, während es gänzlich fehlt, wenn man weiter hinauf, ihrem Strome entgegengeht. So enthält nach Ure z. B. der Orco kein Gold oberhalb von Pont; der Ticino liefert erst Gold, nachdem er aus dem Lago Maggiore herausgetreten ist, also fern von den Bergen, in denen er entspringt, und nachdem er einen See durchschnitten hat, in welchem sein Lauf bedeutend verlangsamt wird und in welchem nothwendiger Weise alle schweren Theile, die der Fluß von den Bergen mitgebracht hat, abgelagert werden müssen. Im Rhein finden wir mehr Gold in der Nähe von Straßburg wie bei Basel, obgleich das letztere näher dem Gebirge liegt. Der Sand der Donau enthält kein Gold, so lange sie Berggegenden durchströmt, also vom Bisthum Passau nach Efferding, der Sand wird erst goldhaltig in den tiefer liegenden Ebenen. Die Enns und andere Flüsse verhalten sich ebenso.

Obgleich sich das Gold vielfach an der Oberfläche findet, so liegt doch häufig die goldführende Schicht ziemlich tief und kann dann nur durch Anlegung von Schachten und Grubenbau erreicht und ausgebeutet wer-

den. In Fig. 800 und 801 sind Durchschnitte von australischen Goldfeldern dargestellt. In letzterer Figur liegt die Goldschicht nur 16 Fuß tief, während in der

Fig. 800. Fig. 801.



ersteren Zeichnung verschiedene andere Schichten eingeschaltet sind, wodurch das Gold erst in einer Tiefe von 36 Fuß gefunden wird. Gleiche Buchstaben bezeichnen in beiden Holzschnitten gleiche Theile. *a* ein schwarzer Lehm mit Quarz; *b* weißer Lehm mit Thon und Sand; *c* brauner Thon; *d* Goldschicht; *e* gelblich brauner Fels; *f* Quarz in festen Massen; *g* Sandschicht; *h* gewöhnlicher Thon. Die goldführende Erde hat gewöhnlich eine helle Farbe, ist stark mit Quarzsand vermischt und doch sehr zähe und schwierig zu waschen. Der gelblich braune Fels, auf welchem die Goldschicht ruht, ist ein verwitterter Schiefer.

Es ist behauptet worden, in größeren Tiefen müssen sich bedeutend größere Mengen von Gold finden, als an der Oberfläche oder in den Erdschichten, welche man bis jetzt angebohrt hat, und zwar aus folgenden Gründen: Der Quarz schließt das Gold ein und der Quarz bildet sehr häufig Adern von größerer oder geringerer Mächtigkeit, welche den Granit durchsetzen. Wenn man annimmt, daß der Granit einst im feurigen Fluß befindlich gewesen sei, sich beim Erkalten zusammengezogen habe und dabei in die entstehenden Sprünge den flüssigen goldführenden Quarz hineingepreßt habe, so scheint es sehr wahrscheinlich, daß der größte Theil des Goldes sich in den unteren Theilen der geschmolzenen Masse abgelagert habe, sowie das Eisen sich im Hohofen unter der Schlacke sammelt. Die kleineren Theile, welche wir jetzt im Sande der Flüsse und im Alluvium finden, sind mit dem mächtigen Quarzstrome in die Höhe getrieben oder durch nachfolgende vulcanische Erschütterungen herausgeschleudert worden; man wird daher, je tiefer man in die Schichten des Alluviums eindringt, immer größere Goldmassen finden, ebenso wie die größeren Steinmassen sich auf dem Boden der Gebirgsströme finden.

Sollte diese Theorie richtig sein, so könnte man darauf rechnen, nicht allein die größten Goldmassen zu finden, sondern man könnte auch, wenn man mit Geduld die Quarzader bis zu ihrem Ursprung verfolgte, mit Sicherheit annehmen, daß sie sich zuletzt in eine Ader von reinem Gold verwandelte!

Mechanische Untersuchung goldführender Gesteine. Die goldführenden Gesteine gehören zum größten Theil dem Urgebirge, theilweise aber auch dem Uebergangsgebirge an, man braucht daher beim Forschen nach Gold auf andere Formationen keine Rücksicht zu nehmen. Die Gebirgsmassen, in denen man Aussicht hat, Gold zu finden, sind Granit, Porphyr, Quarz und auch Thonschiefer. Der goldführende Quarz hat oft eine rothbraune Färbung durch Beimengung von Eisenoxyd und zeigt häufig ein zelliges, wabenförmiges Ansehen. Am meisten hat man seine Aufmerksamkeit auf den Sand der Flüsse, Ströme und alter Wasserläufe und auf die Verwitterungsproducte der Felsen, welche durch Wasser und Regen in den Schluchten der Bergabhänge zusammengewaschen werden, zu richten. Die durch die Verwitterung und Zerklüftung frei gelegten Felsmassen müssen ebenfalls beachtet werden, um die Adern des goldführenden Quarzes zu entdecken; wenn man sie findet, so hat man Proben davon zu sammeln, um diese genauerer Prüfung zu unterwerfen.

Die genaue Prüfung der Golderze auf chemischem Wege werden wir am Schluß dieses Artikels geben. Zur Ausführung der mit solchen Untersuchungen verbundenen Operationen ist ein vollständig eingerichtetes Laboratorium erforderlich, welches nicht zur Verfügung des Goldwäschers steht. Man kann sich aber auch ohne dieses eine ziemlich genaue Kenntniß vom Goldgehalt der Gebirgsarten nach folgendem einfachen Verfahren verschaffen.

Die Bergart wird zuerst möglichst fein zerstampft, zerrieben und das Pulver von den gröberen Theilen abgesiebt, welche wieder zerkleinert werden, bis die ganze Probe in ein gleichmäßig feines Pulver verwandelt ist. Ein Theil davon wird dann in einer flachen Pfanne mit Wasser angerührt und die ganze Pfanne mit Wasser gefüllt; nach einigen Augenblicken gießt man die trübe Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch frisches Wasser und so fort, bis der größte Theil des Pulvers fortgewaschen ist. Dann fügt man eine zweite Partie der Probe hinzu, vermischt auch diese und concentrirt dadurch den Goldgehalt immer mehr, indem das schwere Gold sich am Boden ablagert und die leichtere Bergart durch das Wasser fortgeführt wird. Nachdem man so die beigemengten Theile bis auf einen geringen Rückstand entfernt hat, fügt man etwas Quecksilber hinzu. Dieses verbindet sich mit dem Golde, man kann dann den Rest der übrigen Bestandtheile leicht entfernen, ohne einen Verlust an Gold zu haben. Das goldhaltige Quecksilber wird in einen kleinen Tiegel geschüttet und dieser im Freien zwischen glühenden Kohlen mäßig erhitzt. Nach dem Erkalten findet man das Gold auf dem Boden des Tiegels, das Quecksilber hat sich verflüchtigt. Nach der Menge des Goldes kann man dann leicht beurtheilen, ob die Bearbeitung des Gesteins vortheilhaft sei oder nicht. Der Flußsand und Schlamm läßt sich

auf dieselbe Weise untersuchen, er braucht aber vorher nicht zerkleinert zu werden, sondern kann unmittelbar verwaschen werden; es ist dann auch häufig nicht erforderlich, die Amalgamation vorzunehmen. Manchmal ist indessen eine verhältnißmäßig große Menge Gold zugegen, aber es ist dann in so feiner Zertheilung, daß man es mit dem bloßen Auge kaum entdecken kann; in diesem Falle ist die Amalgamation sehr vortheilhaft, da sie dann sicher das Gold finden läßt und die feinen Partikelchen desselben auch verhindert, fortgeschwemmt zu werden.

Man nimmt gewöhnlich an, der Sand der Flüsse werde sich vortheilhaft verarbeiten lassen, wenn ein Centner davon 24 Gran Gold liefert, mithin wenn das Verhältniß von Gold zum Sand wie 1 zu 36000 ist. Der Sand mancher Flüsse Afrikas liefert 60 Gran Gold aus 5 Pfund Sand, oder 1 Theil aus 600 Theilen, mithin sechszigmal so viel, und in Australien ist der Sand manchmal noch reicher.

Obgleich das Gold in reiner Form und in gediegenem Zustand durch seine Farbe, Weichheit, sein hohes Gewicht und seine Beständigkeit gegen den Angriff der gewöhnlichen Säuren leicht zu erkennen und kaum mit anderen Substanzen zu verwechseln ist, so werden doch häufig andere Mineralien, die in ihrer Farbe und Ansehen dem Gold ähnlich sind, von Laien auf den ersten Blick für Gold gehalten. Diese Mineralien sind: Schwefelkies, Kupferkies und ein gelber Glimmer. Die beiden ersteren lassen sich schon dadurch erkennen, daß sie durch leichte Hammerschläge zertrümmert werden können, während Gold äußerst zähe ist, und daß sie beim Erhitzen deutlich den Geruch von verbrennendem Schwefel ausstoßen, dabei ihren Glanz verlieren und eine dunkelrothbraune Farbe annehmen, während das Gold beim Erhitzen unverändert bleibt. Der gelbe Glimmer ist ein Bestandtheil des Granits, Gneiß und Glimmerschiefers. Im Jahre 1853 fand man am Cap der guten Hoffnung, in der Nähe der Simons-Bay eine Substanz, die nach dem dort herrschenden Glauben sehr reich an Gold sein sollte. Diese Substanz wurde zur Untersuchung nach Europa geschickt und es fand sich dann, daß sie reiner Glimmer sei; sie bestand in 100 Theilen aus:

Kieselsäure	46
Thonerde	23
Kali	14
Eisenoxyd	16
Manganoxyd	1

Formen und Zusammensetzung des gediegenen Goldes. Das Gold kommt, wie schon angeführt ist, gewöhnlich in metallischer Form vor, es bildet dann Massen von der Größe des unsichtbaren Stäubchens bis zu beträchtlichem Umfange. Ueber die Form, in welcher sich das Gold im Schwefelkies findet, sind die Ansichten getheilt. Einige behaupten, es sei in gediegener Form darin enthalten, Andere glauben, es sei mit Schwefel verbunden. Die erstere Ansicht hat aber wohl am meisten Wahrscheinlichkeit für sich, denn das Gold läßt sich aus dem Schwefelkies durch Amalgamation ausziehen und beim Verwittern des Kieses bleibt metallisches Gold zurück, welches man manchmal in Höhlungen im Quarze, welche nach dem Verwittern und Fortschwemmen des früher darin abgelagerten Kieses sich bilden, finden kann.

Das gediegene Gold hat häufig äußerlich ein geschmolzenes, getropftes Ansehen und daraus hat man gefolgert, daß die Goldklumpen im geschmolzenen Zustande abgelagert seien. Die eigenthümlich abgerundeten Formen und selbst die Eindrücke von Sandkörnern können aber ebenso leicht durch Reibung und Abschleifung entstanden sein. Nachstehende Figuren zeigen die Extreme, in welchen sich das Gold in der Natur findet; Fig. 802 stellt den feinsten Goldstaub in siebenhundertmaliger Vergrößerung dar.

Fig. 802.

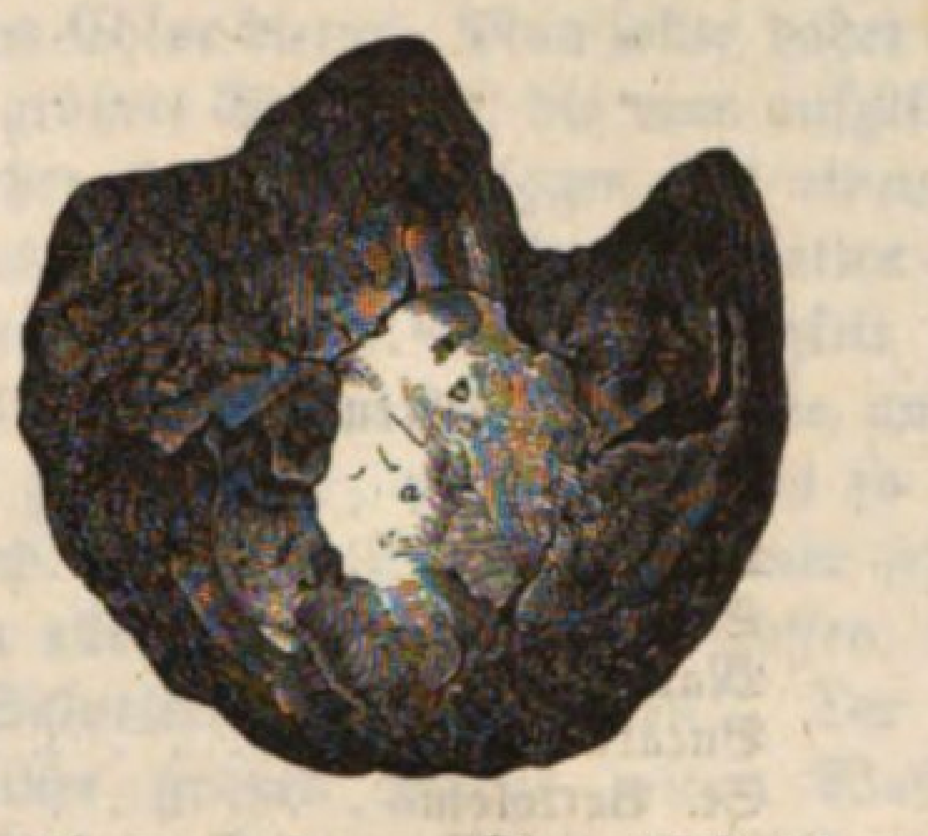


Fig. 803 ist eine bedeutend verkleinerte Zeichnung eines der größeren Goldklumpen, welcher über 27 Pfd. wog und zu Forest-Creek, in der Colonie Victoria, gefunden ist; er ist 11 Zoll lang und 5 Zoll breit.

Fig. 803.

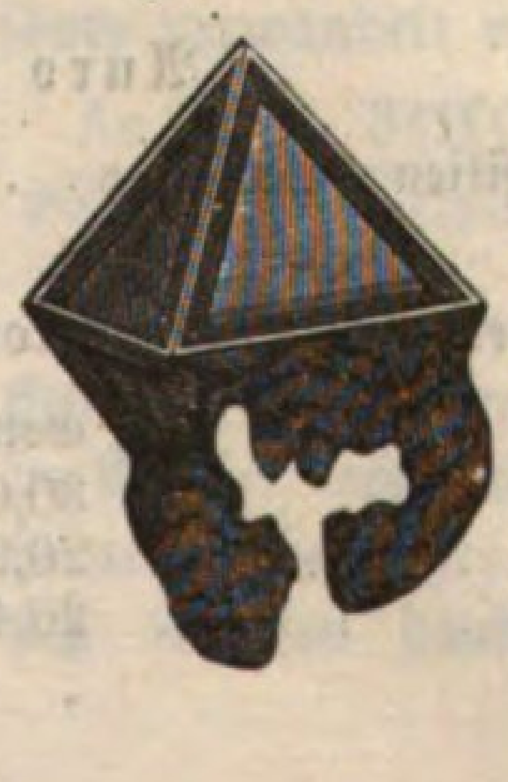


Das Gold kommt in der Natur manchmal, aber sehr selten, krystallisirt vor, es gehört dem regulären System an und bildet dann Oktaeder, deren Kanten gewöhnlich durch Reibung abgerundet sind, manchmal aber sind die Kanten abgestumpft und bilden dann Dodekaederflächen; es sind auch einzelne Zwillingsbildungen aufgefunden worden. Einige der schönsten Exemplare sind in Fig. 804 und 805 in natürlicher Größe dargestellt; sie gehören einer von Platt aus Californien mitgebrachten Sammlung an und wurden von Alger beschrieben.

Fig. 804.



Fig. 805.



In nachstehender Tabelle ist die Zusammensetzung des gediegen Goldes von verschiedenen Fundorten angegeben, wobei indessen das Gold mit hohem Silbergehalt, welches gewöhnlich als Electrum unterschieden wird, mit aufgenommen ist.

den. In Fig. 800 und 801 sind Durchschnitte von australischen Goldfeldern dargestellt. In letzterer Figur liegt die Goldschicht nur 16 Fuß tief, während in der

Fig. 800.

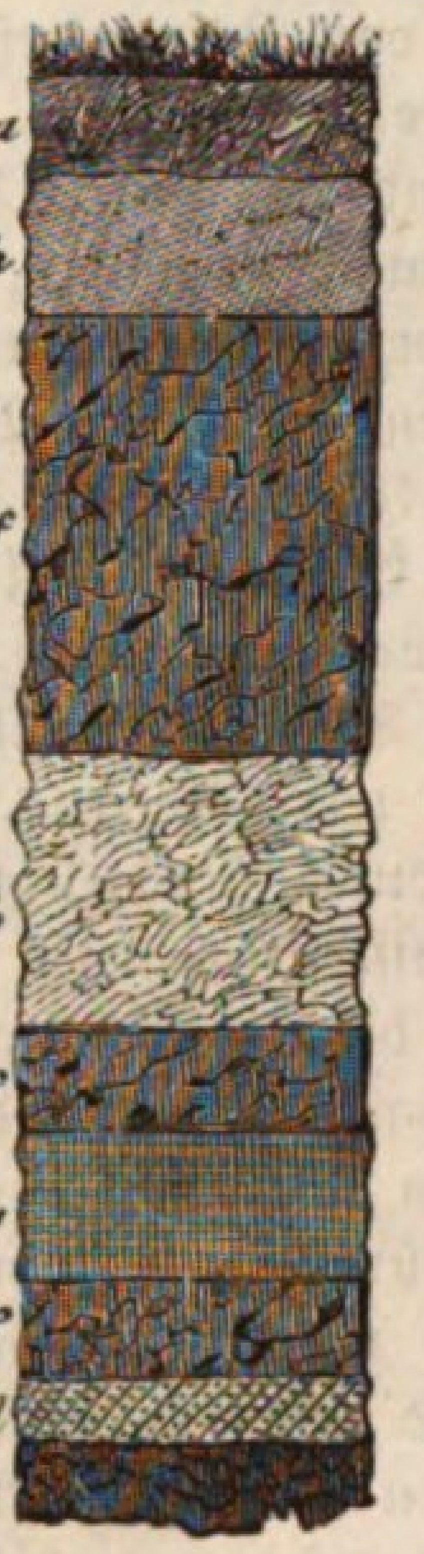


Fig. 801.



ersteren Zeichnung verschiedene andere Schichten eingeschaltet sind, wodurch das Gold erst in einer Tiefe von 36 Fuß gefunden wird. Gleiche Buchstaben bezeichnen in beiden Holzschnitten gleiche Theile. *a* ein schwarzer Lehm mit Quarz; *b* weißer Lehm mit Thon und Sand; *c* brauner Thon; *d* Goldschicht; *e* gelblich brauner Fels; *f* Quarz in festen Massen; *g* Sandschicht; *h* gewöhnlicher Thon. Die goldführende Erde hat gewöhnlich eine helle Farbe, ist stark mit Quarzsand vermischt und doch sehr zähe und schwierig zu waschen. Der gelblich braune Fels, auf welchem die Goldschicht ruht, ist ein verwitterter Schiefer.

Es ist behauptet worden, in größeren Tiefen müssen sich bedeutend größere Mengen von Gold finden, als an der Oberfläche oder in den Erdschichten, welche man bis jetzt angebohrt hat, und zwar aus folgenden Gründen: Der Quarz schließt das Gold ein und der Quarz bildet sehr häufig Adern von größerer oder geringerer Mächtigkeit, welche den Granit durchsetzen. Wenn man annimmt, daß der Granit einst im feurigen Fluß befindlich gewesen sei, sich beim Erkalten zusammengezogen habe und dabei in die entstehenden Sprünge den flüssigen goldführenden Quarz hineingepreßt habe, so scheint es sehr wahrscheinlich, daß der größte Theil des Goldes sich in den unteren Theilen der geschmolzenen Masse abgelagert habe, sowie das Eisen sich im Hohofen unter der Schlacke sammelt. Die kleineren Theile, welche wir jetzt im Sande der Flüsse und im Alluvium finden, sind mit dem mächtigen Quarzstrome in die Höhe getrieben oder durch nachfolgende vulcanische Erschütterun[illegible]sgeschleudert worden; man wird daher [illegible] die Schichten des Alluviums ein[illegible] Gol[illegible]en finden, ebenso wie [illegible]ussen [illegible]m Boden der Ge[illegible]

Sollte diese Theorie richtig sein, so könnte man darauf rechnen, nicht allein die größten Goldmassen zu finden, sondern man könnte auch, wenn man mit Geduld die Quarzader bis zu ihrem Ursprung verfolgte, mit Sicherheit annehmen, daß sie sich zuletzt in eine Ader von reinem Gold verwandelte!

Mechanische Untersuchung goldführender Gesteine. Die goldführenden Gesteine gehören zum größten Theil dem Urgebirge, theilweise aber [illegible] Uebergangsgebirge an, man braucht daher [illegible] schen nach Gold auf andere Formationen kei[illegible] zu nehmen. Die Gebirgsmassen, in denen [illegible] sicht hat, Gold zu finden, sind Granit, Porp[illegible] und auch Thonschiefer. Der goldführende [illegible] oft eine rothbraune Färbung durch Beim[illegible] Eisenoxyd und zeigt häufig ein zelliges, [illegible] Ansehen. Am meisten hat man seine A[illegible] auf den Sand der Flüsse, Ströme und [illegible] läufe und auf die Verwitterungsproducte [illegible] welche durch Wasser und Regen in den [illegible] Bergabhänge zusammengewaschen werden [illegible] Die durch die Verwitterung und Zerklüf[illegible] legten Felsmassen müssen ebenfalls beachte[illegible] die Adern des goldführenden Quarzes [illegible] wenn man sie findet, so hat man Pro[illegible] sammeln, um diese genauerer Prüfung [illegible]

Die genaue Prüfung der Golderze [illegible] Wege werden wir am Schluß dieses [illegible] Zur Ausführung der mit solchen Un[illegible] bundenen Operationen ist ein vollstä[illegible] Laboratorium erforderlich, welches n[illegible] des Goldwäschers steht. Man kann [illegible] dieses eine ziemlich genaue Kennt[illegible] der Gebirgsarten nach folgendem [illegible] verschaffen.

Die Bergart wird zuerst m[illegible] zerrieben und das Pulver von d[illegible] gesiebt, welche wieder zerkleinert [illegible] Probe in ein gleichmäßig feines [illegible] Ein Theil davon wird dann in [illegible] mit Wasser angerührt und die g[illegible] ser gefüllt; nach einigen Augenb[illegible] trübe Flüssigkeit ab, ersetzt sie dur[illegible] so fort, bis der größte Theil des [illegible] ist. Dann fügt man eine zweite [illegible] zu, vermischt auch diese und co[illegible] Goldgehalt immer mehr, indem d[illegible] am Boden ablagert und die leichte[illegible] Wasser fortgeführt wird. Nachdem [illegible] mengten Theile bis auf einen gerin[illegible] fernt hat, fügt man etwas Quecksi[illegible] verbindet sich mit dem Golde, man [illegible] der übrigen Bestandtheile leicht e[illegible] Verlust an Gold zu haben. [illegible] silber wird in einen kleinen Tieg[illegible] im Freien zwischen glühenden [illegible] Nach dem Erkalten findet man da[illegible] den des Tiegels, das Quecksilber [illegible] Nach der Menge des Goldes kann [illegible] urtheilen, ob die Bearbeitung des [illegible] sei oder nicht. Der Flußsand und [illegible]

ieselbe Weise untersuchen, er braucht aber vorher zerkleinert zu werden, sondern kann unmittelbar aschen werden; es ist dann auch häufig nicht erfor- h, die Amalgamation vorzunehmen. Manchmal ndessen eine verhältnißmäßig große Menge Gold zu- , aber es ist dann in so feiner Zertheilung, daß es mit dem bloßen Auge kaum entdecken kann; in n Falle ist die Amalgamation sehr vortheilhaft, ie dann sicher das Gold finden läßt und die feinen ikelchen desselben [illegible] hindert, fortgeschwemmt erden.

Man nimmt gew[illegible] lüsse e sich vortheilhaft [illegible] davon 24 Gran Go[illegible] hältniß von Gold zum [illegible] Sand mancher Flüsse Afri[illegible] 5 Pfund Sand, oder 1 [illegible] in sechszigmal so viel, und d manchmal noch reicher.

Obgleich das Gold in reiner F[illegible] Zustand durch seine Farbe, [illegible] icht und seine Beständigkeit gegen hnlichen Säuren leicht zu erkenne[illegible] stanzen zu verwechseln ist, [illegible] ihrer [illegible] e[illegible] er [illegible] schon [illegible] h [illegible] schläge zertr[illegible] wä[illegible] rst zähe itzen [illegible] vo[illegible] usstoß[illegible] thbrau[illegible] tzen unv[illegible] Bestandth[illegible]

Im Ja[illegible] nung, in d[illegible] nach dem D[illegible] d sein sollte. [illegible] ung nach Eur[illegible] sie reiner Glim[illegible]:

Kiesel[illegible]
Thone[illegible]
Kali . . .[illegible]
Eisenoxy[illegible]
Manganox[illegible]

Formen und Zusam[illegible] gen Goldes. Das Gold ko[illegible] ist, gewöhnlich in metallischer Fo[illegible] Massen von der Größe des un[illegible] zu beträchtlichem Umfange. [illegible] cher sich das Gold im Schwefel[illegible] sichten getheilt. Einige behaupten, [illegible] Form darin enthalten, Andere gl[illegible] Schwefel verbunden. Die erstere A[illegible] am meisten Wahrscheinlichkeit für sich [illegible] läßt sich aus dem Schwefelkies dur[illegible] ausziehen und beim Verwittern des K[illegible] tallisches Gold zurück, welches man ma[illegible]

lungen im Quarze, welche nach dem Verwittern und Fortschwemmen des früher darin abgelagerten Kieses sich bilden, finden kann.

Das gediegene Gold hat häufig äußerlich ein geschmolzenes, getropftes Ansehen und daraus hat man gefolgert, daß die Goldklumpen im geschmolzenen Zustande abgelagert seien. Die eigenthümlich abgerundeten Formen und selbst die Eindrücke von Sandkörnern können aber ebenso leicht durch Reibung und Abschleifung entstanden sein. Nachstehende Figuren zeigen die Extreme, in welchen sich das Gold in der Natur findet; Fig. 802 stellt den feinsten Goldstaub in siebenhundert-

Fig. 802.



[illegible]ergrößerung dar. Fig. 803 ist eine bedeu[illegible]inerte Zeichnung eines der größeren Gold[illegible]elcher über 27 Pfd. wog und zu Forest-

Fig. 803.



[illegible] der Colonie Victoria, gefunden ist; er ist 11 [illegible] und 5 Zoll breit.

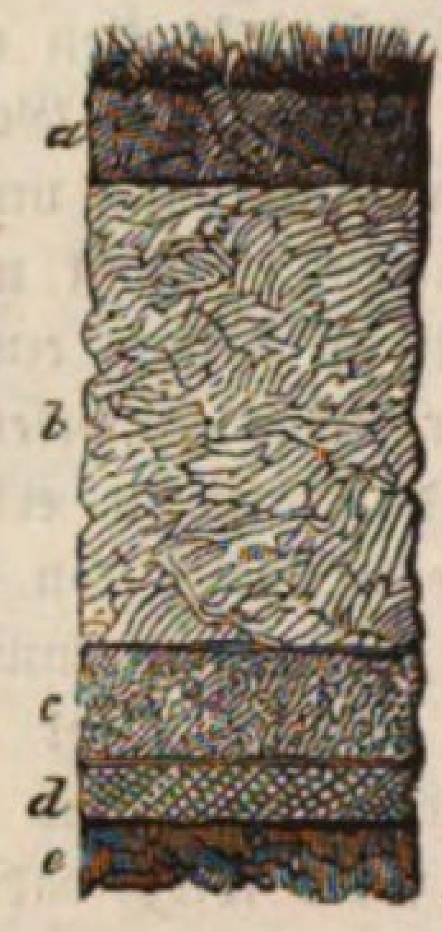
[illegible]old kommt in der Natur manchmal, aber sehr [illegible]tallisirt vor, es gehört dem regulären System [illegible]det dann Oktaeder, deren Kanten gewöhnlich [illegible]ung abgerundet sind, manchmal aber sind die [illegible]geſtumpft und bilden dann Dodekaederflächen; es sind auch einzelne Zwillingsbildungen aufgefunden worden. Einige der schönsten Exemplare sind in Fig. 804 und 805 in natürlicher Größe dargestellt; sie gehören einer von Platt aus Californien mitgebrachten Sammlung an und wurden von Alger [illegible]schrieben.

[illegible]n nachstehender Tabelle ist die [illegible]mmensetzung des gediegen Gol[illegible] [illegible]n verschiedenen Fundorten an[illegible] wobei indessen das Gold [illegible] Silbergehalt, welches ge[illegible] Electrum unterschieden [illegible]genommen ist.

den. In Fig. 800 und 801 sind Durchschnitte von australischen Goldfeldern dargestellt. In letzterer Figur liegt die Goldschicht nur 16 Fuß tief, während in der

Fig. 800. Fig. 801.





ersteren Zeichnung verschiedene andere Schichten eingeschaltet sind, wodurch das Gold erst in einer Tiefe von 36 Fuß gefunden wird. Gleiche Buchstaben bezeichnen in beiden Holzschnitten gleiche Theile. *a* ein schwarzer Lehm mit Quarz; *b* weißer Lehm mit Thon und Sand; *c* brauner Thon; *d* Goldschicht; *e* gelblich brauner Fels; *f* Quarz in festen Massen; *g* Sandschicht; *h* gewöhnlicher Thon. Die goldführende Erde hat gewöhnlich eine helle Farbe, ist stark mit Quarzsand vermischt und doch sehr zähe und schwierig zu waschen. Der gelblich braune Fels, auf welchem die Goldschicht ruht, ist ein verwitterter Schiefer.

Es ist behauptet worden, in größeren Tiefen müssen sich bedeutend größere Mengen von Gold finden, als an der Oberfläche oder in den Erdschichten, welche man bis jetzt angebohrt hat, und zwar aus folgenden Gründen: Der Quarz schließt das Gold ein und der Quarz bildet sehr häufig Adern von größerer oder geringerer Mächtigkeit, welche den Granit durchsetzen. Wenn man annimmt, daß der Granit einst im feurigen Fluß befindlich gewesen sei, sich beim Erkalten zusammengezogen habe und dabei in die entstehenden Sprünge den flüssigen goldführenden Quarz hineingepreßt habe, so scheint es sehr wahrscheinlich, daß der größte Theil des Goldes sich in den unteren Theilen der geschmolzenen
...se abgelagert habe, sowie das Eisen sich im Hoh-
... unter der Schlacke sammelt. Die kleineren Theile,
... wir jetzt im Sande der Flüsse und im Alluvium
... sind mit dem mächtigen Quarzstrome in die
... getrieben oder durch nachfolgende vulcanische Er-
...ungen herausgeschleudert worden; man wird da-
... tiefer man in die Schichten des Alluviums ein-
...immer größere Goldmassen finden, ebenso wie
...ren Steinmassen sich auf dem Boden der Ge-
...e finden.

Sollte diese Theorie richtig sein, so könnte man darauf rechnen, nicht allein die größten Goldmassen zu finden, sondern man könnte auch, wenn man mit Geduld die Quarzader bis zu ihrem Ursprung verfolgte, mit Sicherheit annehmen, daß sie sich zuletzt in eine Ader von reinem Gold verwandelte!

Mechanische Untersuchung goldführen...
Gesteine. Die goldführenden Gesteine gehören ...
größten Theil dem Urgebirge, theilweise aber auch ...
Uebergangsgebirge an, man braucht daher beim ...
chen nach Gold auf andere Formationen keine Rü...
zu nehmen. Die Gebirgsmassen, in denen man ...
sucht hat, Gold zu finden, sind Granit, Porphyr, ...
und auch Thonschiefer. Der goldführende Qu...
oft eine rothbraune Färbung durch Beimengu...
Eisenoxyd und zeigt häufig ein zelliges, waben...
Ansehen. Am meisten hat man seine Aufme...
auf den Sand der Flüsse, Ströme und alter ...
läufe und auf die Verwitterungsproducte der ...
welche durch Wasser und Regen in den Schluch...
Bergabhänge zusammengewaschen werden, zu ...
Die durch die Verwitterung und Zerklüftung fr...
legten Felsmassen müssen ebenfalls beachtet werde...
die Adern des goldführenden Quarzes zu ent...
wenn man sie findet, so hat man Proben dav...
sammeln, um diese genauerer Prüfung zu untern...

Die genaue Prüfung der Golderze auf chem...
Wege werden wir am Schluß dieses Artikels g...
Zur Ausführung der mit solchen Untersuchungen ...
bundenen Operationen ist ein vollständig eingerichtete...
Laboratorium erforderlich, welches nicht zur Verfügung des Goldwäschers steht. Man kann sich aber auch ohne dieses eine ziemlich genaue Kenntniß vom Goldgehalt der Gebirgsarten nach folgendem einfachen Verfahren verschaffen.

Die Bergart wird zuerst möglichst fein zerstampft, zerrieben und das Pulver von den gröberen Theilen abgesiebt, welche wieder zerkleinert werden, bis die ganze Probe in ein gleichmäßig feines Pulver verwandelt ist. Ein Theil davon wird dann in einer flachen Pfanne mit Wasser angerührt und die ganze Pfanne mit Wasser gefüllt; nach einigen Augenblicken gießt man die trübe Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch frisches Wasser und so fort, bis der größte Theil des Pulvers fortgewaschen ist. Dann fügt man eine zweite Partie der Probe hinzu, vermischt auch diese und concentrirt dadurch den Goldgehalt immer mehr, indem das schwere Gold sich am Boden ablagert und die leichtere Bergart durch das Wasser fortgeführt wird. Nachdem man so die beigemengten Theile bis auf einen geringen Rückstand entfernt hat, fügt man etwas Quecksilber hinzu. Dieses verbindet sich mit dem Golde, man kann dann den Rest der übrigen Bestandtheile leicht entfernen, ohne einen Verlust an Gold zu haben. Das goldhaltige Quecksilber wird in einen kleinen Tiegel geschüttet und dieser im Freien zwischen glühenden Kohlen mäßig erhitzt. Nach dem Erkalten findet man das Gold auf dem Boden des Tiegels, das Quecksilber hat sich verflüchtigt. Nach der Menge des Goldes kann man dann leicht beurtheilen, ob die Bearbeitung des Gesteins vortheilhaft sei oder nicht. Der Flußsand und Schlamm läßt sich

auf d[…] untersuchen, er braucht aber vorher nicht […] werden, sondern kann unmittelbar verwa[…] es […] häufig nicht erforderlich[…]en. Manchmal ist inde[…] Menge Gold zugegen, […]rtheilung, d[…] […]cken kann; […] […]vortheilh[…] […] die fei[…] […]schwem[…] zu[…]

[…] werd[…] ner d[…] Gol[…] Verhält[…] um […] Der San[…] aus 5 Pf[…] 1 […] mithin se[…] Sand ma[…]

Obgleic[…] nem Zustan[…] Gewicht und […] gewöhnlichen […] anderen Sub[…] häufig andere […] sehen dem Go[…] Blick für Gold […] felkies, Kupfer[…] den ersteren las[…] durch leichte H[…] nen, während G[…] Erhitzen deutlich […] fel ausstoßen, da[…] kelrothbraune Fa[…] Erhitzen unverän[…] ein Bestandtheil d[…] fers. Im Jahre […] Hoffnung, in der […] die nach dem dor[…] Gold sein sollte. […] suchung nach Eur[…] daß sie reiner Glim[…] aus:

Kieselsäure	[…]
Thonerde	[…]
Kali	[…]
Eisenoxyd	[…]
Manganoxyd	[…]

Formen und Zusammensetzu[…] gen Goldes. Das Gold kommt, wie […] ist, gewöhnlich in metallischer Form vor, […] Massen von der Größe des unsichtbaren S[…] zu beträchtlichem Umfange. Ueber die For[…] cher sich das Gold im Schwefelkies findet, s[…] sichten getheilt. Einige behaupten, es sei in […] Form darin enthalten, Andere glauben, e[…] Schwefel verbunden. Die erstere Ansicht hat abe[…] am meisten Wahrscheinlichkeit für sich, denn das […] läßt sich aus dem Schwefelkies durch Amalgam[…] ausziehen und beim Verwittern des Kieses bleibt […] tallisches Gold zurück, welches man manchmal in […] lungen im Quarze, welche nach dem Verwittern und Fortschwemmen des früher darin abgelagerten Kieses sich bilden, finden kann.

Das gediegene Gold hat häufig äußerlich ein geschmolzenes, getropftes Ansehen und daraus hat man gefolgert, daß die Goldklumpen im geschmolzenen Zustande abgelagert seien. Die eigenthümlich abgerundeten Formen und selbst die Eindrücke von Sandkörnern […]önnen aber ebenso leicht durch Reibung und Abschlei[…]ng entstanden sein. Nachstehende Figuren zeigen die […]reme, in welchen sich das Gold in der Natur findet; […] 802 stellt den feinsten Goldstaub in siebenhundert-

Fig. 802.



[…]rung dar. Fig. 803 ist eine bedeu[…] Zeichnung eines der größeren Gold[…] über 27 Pfd. wog und zu Forest-

Fig. 803.



[…] Victoria, gefunden ist; er ist 11 […]reit.

[…]der Natur manchmal, aber sehr […] gehört dem regulären System […]er, deren Kanten gewöhnlich […]d, manchmal aber sind die […]n dann Dodekaederflächen; […]ch einzelne Zwillingsbil[…]unden worden. Einige […]remplare sind in Fig. […]n natürlicher Größe […]ören einer von Platt […]ebrachten Samm[…]n von Alger

[…]abelle ist die […]gen Gol[…]orten an[…] Gold […]hes ge[…]hieden

Sibirien und Ural.

Fundort.	Analytiker.	Gold.	Silber.	Kupfer.	Eisen.	Platin.
Katharinenburg	Rose	98,96	0,16	0,35	0,05	—
Beresow	„	93,78	5,94	0,08	0,04	—
„	„	92,60	7,08	0,02	0,06	—
„	„	91,88	8,03	0,09	Spur	—
Newjansk	„	88,65	10,64	0,09	0,35	—
Ural	Awdejew	70,86	28,30	0,84		—
„	„	79,00	20,34	0,66		—

Afrika.

Fundort.	Analytiker.	Gold.	Silber.	Kupfer.	Eisen.	Platin.
Anamaboc	Henry	98,06	1,39	0,15		—
„	„	88,25	11,17	0,10	0,36	—
Senegal	Levol	84,5	15,3	0,2	—	—
„	„	86,8	11,3	0,9	—	—
„	„	94,0	5,85	—	—	0,15

Amerika.

Fundort.	Analytiker.	Gold.	Silber.	Kupfer.	Eisen.	Platin.
Nord-Amerika	Levol	91,0	8,7	0,3	—	Palladium.
Tangier, Neu-Schottland	Marsh	98,13	1,76	0,05	Spur	—
Lunenberg, Neu-Schottland		92,04	7,76	0,11	—	—
Gongo Soco	Henry	83,36	6,44	0,50	—	3,58
Ojas Anchas	Boussingault	84,5	15,5	—	—	—
Santa Rosa de Osos	„	82,4	17,6	—	—	—
Marmato	„	73,45	26,48	—	—	—
Bucaramagna	„	98,00	2,00	—	—	—
St. Bartolomé	„	91,90	8,10	—	—	—
Llama bei Vega de Supia	„	88,58	11,42	—	—	—
Titiribi, Columbia	Rose	76,41	23,12	0,03	—	—
„ „	„	84,89	14,68	0,04	0,13	—
Rivière du Loup in Canada	Dana	86,40	13,60	—	—	—
		87,77	12,23	—	—	—
„ „ „ „	„	89,24	10,76	—	—	—
Canada	Henry	90,38	9,53	—	—	—
Californien	„	90,12	9,01	0,87	—	—
„	„	86,57	12,33	0,29	0,24	—
„	Levol	92,7	6,9	0,4	—	Sand.
„	Teschenmacher	90,33	6,80	—	—	1,66
„	„	93,00	7,00	—	—	—
„	Oswald	87,6	8,7	—	—	3,7
„	„	90,96	9,04	—	—	—
„	Rivot	90,9	8,7	—	—	—
„	„	91,4	8,5	—	Spur	—
„	„	89,1	10,5	—	0,2	—
„	„	93,0	6,7	—	Spur	—
„	Hoffmann	89,61	10,05	—	—	—

Australien.

Fundort.	Analytiker.	Gold.	Silber.	Kupfer.	Eisen.	Platin.
Bathurst	Henry	95,68	3,92	—	0,16	Wismuth.
Australien	Northcote	99,283	0,437	0,069	0,203	0,008
„	Kerl	95,48	3,59	—	—	—

Europa.

Fundort.	Analytiker.	Gold.	Silber.	Kupfer.	Eisen.	Platin.
Eula in Böhmen	Lampadius	96,90	2,00	—	1,10	—
Siebenbürgen	Rose	87,17	12,41	0,05	0,23	—
„	„	76,41	23,12	0,08	Spur	—
„	„	60,49	38,74	0,77		—
Wicklow, Irland	Mallet	92,32	6,17	—	0,78	—

Auro poudre.

Fundort.	Analytiker.	Gold.	Silber.	Kupfer.	Eisen.	Platin.
Capitana Porpez in Brasilien	Berzelius	85,98	4,17	—	—	9,85

Zugleich mögen hier einige andere natürlich vorkommende Goldverbindungen einen Platz finden:

Schrifttellur.	Gold.	Silber.	Blei.	Kupfer.	Tellur.	Antimon.	Schwefel.
Nach Klaproth	30,00	10,00	—	—	60,00	—	—
„ Petz	26,97	11,47	0,25	0,76	59,97	0,58	—
„ „	26,47	11,31	2,27	—	58,81	0,66	—

	Gold.	Silber.	Blei.	Kupfer.	Tellur.	Antimon.	Schwefel.
Sylvanerz, Weißtellur.							
Nach Klaproth	26,75	8,50	19,50	—	44,75	—	—
„ Petz	24,89	14,68	2,54	—	55,39	2,50	—
„ „	28,98	10,69	3,51	—	48,40	8,42	—
„ „	27,10	7,47	8,16	—	51,52	5,75	—
„ „	25,31	10,40	11,21	—	44,54	8,54	—
„ „	29,62	2,78	13,82	—	49,96	3,82	—
Blättererz.							
Nach Klapproth	9,00	0,5	54,00	1,30	32,20	—	3,00
„ Brandes	8,44	Spur	55,49	1,14	31,96	—	3,07
„ Berthier	6,70	—	63,10	1,00	13,00	4,50	11,70

Die Quantität des Goldes, welche sich im Sande oder in Erzen findet, ist nach den Fundorten außerordentlich verschieden. Der Goldsand am Ural*) enthält z. B. 0,000005 Gold und läßt sich selbst noch mit Vortheil verarbeiten, wenn der Goldgehalt um das Fünffache geringer ist. Der reichste Rheinsand enthält 0,000000132 Gold, der ärmste Sand, bei dem die Verwaschung sich aber noch lohnt, enthält 0,00000012 Gold. 1000 Ctnr. Golderze enthalten nach Cotta in Salzburg und Tyrol im Quarz mit Kiesen für 316 Thlr.; die Goldkiese des Monte Rosa für 533 bis 2266 Thlr.; der Goldsand des Ural für 2000 Thlr.; der Goldsand Californiens für 200000 bis 260000 Thlr. Gold. Die armen Silber- und Golderze am Altai enthalten in 100 Pfd. 1 1/3 Lth. Silber mit 2 Proc. Gold, oder 0,000781 Proc. Gold; die unaufbereiteten Erze zu Kremnitz 0,0005 Proc., die aufbereiteten, zur Verschmelzung kommenden Erze und Schlieche 0,0015 Proc.; die zum Verbleien kommenden, aufbereiteten armen Golderze im Nagybanjer-Districte 0,00088 Proc., die reichsten in diese Arbeit gegebenen Erze 0,0048 Proc.; die aufbereiteten Erze zu Arany-Idka in Oberungarn, welche zur Amalgamation kommen, 0,000651 Proc.; die Salzburger unaufbereiteten Erze 0,000156 Proc.; die Arsenikkiesrückstände von Reichenstein 0,002367 Proc.

Darstellung und Eigenschaften des reinen Goldes. Das Gold der Münzen, der Luxusartikel ist ebenso wenig chemisch rein, wie das in der Natur vorkommende; es enthält stets mehr oder weniger Silber oder Kupfer. Diese Metalle werden ihm zugesetzt, um dem Golde größere Härte und Farbe zu ertheilen; die Quantität der zu verschiedenen Zwecken gestatteten Zusätze werden wir später erwähnen. Zur Abscheidung des chemisch reinen Goldes löst man Goldmünzen, Goldstaub oder dergleichen in Königswasser, einer Mischung von 4 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure, unter gelindem Erwärmen in einer Schale oder einem Kolben auf. Salpetersäure und Salzsäure zersetzen sich dabei gegenseitig, ein Theil des Sauerstoffs der ersteren verbindet sich mit dem Wasserstoff der letzteren, wodurch salpetrige Säure, welche in Form von rothen Dämpfen sich verflüchtigt, und Chlor frei wird; das Chlor verbindet sich im Entstehungszustande mit dem Golde und verwandelt es in Goldchlorid. Etwa vorhandenes Silber und Kupfer finden sich nach beendigter Einwirkung als Chloride vor, von denen das Chlorsilber als ein im Wasser unlöslicher weißer Niederschlag erscheint, während das Kupferchlorid mit in der Goldlösung enthalten ist. Die Lösung geht um so rascher vor sich, je feiner vertheilt die Metalle sind, je mehr Berührungspunkte sie dem Chlor bieten. Man sollte daher eine Goldmünze oder größere Goldstücke, die man aufzulösen beabsichtigt, vorher durch Ausschlagen mit einem Hammer möglichst ausdehnen und die dünnen Platten dann mit einer Scheere zerschneiden. Die Flüssigkeit verdampft man unter Anwendung sehr gelinder Wärme, am besten im Wasserbade, zur Trockne, oder wenigstens so weit, daß der Rückstand nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, um alle freie Säure fortzuschaffen und einen Rest von Salpetersäure zu zerstören. Der Rückstand wird mit einer großen Menge heißen Wassers übergossen und längere Zeit damit digerirt, bis alles Chlorsilber sich am Boden des Gefäßes abgelagert hat, von dem man den größten Theil der klaren Flüssigkeit abgießen kann. Das Chlorsilber wird auf einem kleinen Filter gesammelt, das Lösungsgefäß wohl ausgespült und das dazu benutzte Wasser dazu gebraucht, um das Chlorsilber auszuwaschen. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden vereint, erwärmt und mit einer Lösung von 4 bis 5 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul — Eisenvitriol — auf je ein Theil Gold vermischt. Das mit dem Gold verbundene Chlor vereinigt sich mit einem Theil des Eisens zu Eisenchlorid, während der Rest des Eisenoxyduls in Eisenoxyd verwandelt und metallisches Gold abgeschieden wird. Die stattfindende Zersetzung kann durch folgende Formel dargestellt werden:

$$\underbrace{6\,FeO.SO_3}_{\text{Schwefels. Eisenoxydul.}} + \underbrace{AuCl_3}_{\text{Goldchlorid.}} = \underbrace{Fe_2Cl_3}_{\text{Eisenchlorid.}} + \underbrace{2(Fe_2O_3.3\,SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd.}} + \underbrace{Au}_{\text{Gold.}}$$

Nach einem anderen Verfahren vermischt man die Goldchloridlösung mit einer sauren Lösung von Antimonchlorür, wobei folgende Zersetzung eintritt:

$$\underbrace{2\,AuCl_3}_{\text{Goldchlorid.}} + \underbrace{3\,SbCl_3}_{\text{Antimonchlorür.}} = \underbrace{3\,SbCl_5}_{\text{Antimonchlorid.}} + \underbrace{2\,Au}_{\text{Gold.}}$$

Oder man erwärmt die Goldchloridlösung einige Zeitlang mit Oxalsäure, wobei das Gold abgeschieden und die Oxalsäure in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird, denn:

$$\underbrace{AuCl_3}_{\text{Goldchlorid.}} + \underbrace{3(HO.C_2O_3)}_{\text{Oxalsäure.}} = \underbrace{6\,CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{3\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}} + \underbrace{Au}_{\text{Gold.}}$$

Das durch eines dieser Agentien abgeschiedene Gold stellt ein feines braunes Pulver dar, welches, wenn es in Wasser vertheilt ist, bei durchfallendem Licht eine blaue Farbe zeigt; beim Erhitzen mit Oxalsäure scheiden sich indessen häufig goldglänzende Flitter ab. Das

*) Nach B. Kerl's Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde III. b, 273 u. 277.

gewaschene und getrocknete Pulver nimmt beim Reiben seinen Goldglanz an; durch heftige Schläge läßt es sich zu einer compacten Masse vereinen; erhitzt man diese bis zum Weißglühen, jedoch nicht bis zum Schmelzpunkt des Goldes, so vereinen sich die Goldpartikelchen beim ferneren Hämmern zu einem festen Stück.

Das mit Eisenvitriol gefällte Gold enthält gewöhnlich noch eine Spur von Chlorsilber und etwas Eisenoxyd. Um ihm beide zu entziehen, wäscht man das Pulver zuerst wiederholt mit Salzsäure, dann mit Wasser, trocknet es und schmilzt es mit saurem schwefelsaurem Kali.

Das reine Gold hat eine ihm eigenthümliche gelbe Farbe und hohen metallischen Glanz. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Goldes ist 19,2, nach Rose 19,27 bis 19,31, das des gehämmerten 19,3 bis 19,4. In Hinsicht seiner Schwere steht es von allen Metallen nur dem Platin nach, welches es übertrifft und selbst 21,5 Mal schwerer als sein gleiches Volum Wasser ist. Das specifische Gewicht des durch Eisenvitriol gefällten Goldpulvers variirt von 19,55 bis 20,72; das durch Oxalsäure gefällte Goldpulver wiegt 19,49.

Das Atomgewicht des Goldes ist 197.

In reinem Zustande ist das Gold weicher als Silber und fast so weich wie Blei; seine Zähigkeit ist aber so groß, daß es sich in sehr dünnen Draht ausziehen läßt, von dem 500 Fuß nur einen Gran wiegen. Die Dehnbarkeit des Goldes ist größer als die irgend eines anderen Metalls; es läßt sich zu Blättern von $^{1}/_{370000}$ Zoll Stärke ausschlagen; ein Gran Gold kann eine Fläche von 56,75 Quadratzoll bedecken. Reaumur vergoldete einen silbernen Stab und zog ihn zu Draht aus, der Ueberzug war nachher nur noch $^{1}/_{12000000}$ Zoll stark und ließ dennoch beim Betrachten unter dem Mikroskop keine Zerreißung des Goldes erkennen.

Die absolute Festigkeit des Goldes wurde von Karmarsch bestimmt. Er belastete Goldstäbe von verschiedener Composition, welche einen gleichen Querschnitt von 1 hannoverschen Quadratzoll hatten, so lange, bis sie zerrissen. Es waren dazu erforderlich: bei feinem geglühtem Golde 21500 Pfd., bei hartgezogenem feinem Golde 24400 bis 40000 Pfd.; bei geglühtem 14-karätigem Golde 83000 bis 96700 Pfd.; bei hartgezogenem 14-karätigem Golde 112300 bis 134800 Pfd.

Gold verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff und verändert sich daher in trockner oder feuchter Luft bei keiner Temperatur — selbst nicht, wenn man es lange in offenen Gefäßen geschmolzen erhält. Es wird von keiner Säure angegriffen; auch die Alkalien vermögen es nicht zu lösen. Auf trocknem Wege verbindet es sich nicht mit Schwefel, es behält daher seinen Glanz, wenn man es dem Einfluß des Schwefelwasserstoffs aussetzt, wodurch das Silber schwarz gefärbt wird. Jod verbindet sich nicht direct mit dem Golde, Brom und Chlor lösen es aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und bilden Goldbromid und Goldchlorid; es wird von jeder chlorentwickelnden Flüssigkeit aufgenommen. Es löst sich daher in Chlorwasserstoffsäure, wenn man Mangansuperoxyd, Chromsäure u. s. w. hinzufügt. Das wichtigste Lösungsmittel des Goldes ist, wie schon angeführt, die chlorentwickelnde Mischung von Salzsäure und Salpetersäure, das Königswasser. Gold löst sich nicht in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Es wird aber von einem Gemisch von 4 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Salpetersäure beim Erwärmen aufgenommen. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich das Gold als rothes Pulver wieder aus.

Das Gold ist einer der besten Leiter, sowohl der Wärme, wie der Elektricität.

Gold schmilzt bei einer die Weißgluth erreichenden Temperatur, nach Daniell bei 1102° C., sein Schmelzpunkt liegt daher zwischen dem des Silbers, 1020°, und dem des Kupfers, 1173°. Im geschmolzenen Zustande hat es eine bläulich grüne Farbe. Es ist bei der stärksten Hitze eines Gebläseofens nicht merklich flüchtig, doch findet man im Ruße solcher Oefen, in denen Gold geschmolzen wird, stets deutliche Spuren des Metalls; im Knallgasgebläse und beim Durchströmen einer starken elektrischen Ladung läßt sich ein Golddraht in Dampf verwandeln. Hält man beim letzten Versuche einen Bogen weißes Papier unmittelbar unter den Golddraht, so bildet sich darauf ein breiter dunkel braunrother Strich von fein vertheiltem Golde; wählt man statt des Papiers eine polirte Silberplatte, so erscheint diese an der Stelle vergoldet. Bringt man eine Goldkugel zwischen die beiden Pole einer starken galvanischen Batterie, so schmilzt das Gold sofort und verbreitet metallische Dämpfe.

Das geschmolzene Gold zieht sich beim Erstarren sehr stark zusammen und kann daher nicht wohl zum Gießen in Formen benutzt werden.

Verhalten des Goldes gegen Reagentien. Die mechanische Prüfung des goldführenden Sandes und Quarzes durch Verwaschung haben wir schon oben beschrieben; man erhält dadurch annähernde Resultate, sobald das Gold nicht in zu feiner Vertheilung zugegen ist. Genauere Resultate erhält man, wenn man die Gegenwart des Goldes auf chemischem Wege nachweist. Dazu kann man den goldführenden Sand und Goldlegirungen unmittelbar, den Quarz nach dem Pulvern verwenden; goldführende Erze, wie Goldkies, Telluride, müssen vorher geröstet werden, indem man sie in Form eines mäßig feinen Pulvers auf einem Probirscherben so lange erhitzt, bis aller Schwefel abgeraucht und verbrannt ist. Der Sand, das Quarzpulver oder das Pulver des gerösteten Erzes werden dann mit Königswasser übergossen und längere Zeit erwärmt; die Flüssigkeit wird vom Ungelösten abgegossen und dieses, wenn es sich nicht als reiner Sand zu erkennen giebt, von Neuem mit Königswasser behandelt; wenn dieses nichts mehr auszieht, gießt man auch diese Flüssigkeit klar ab, mischt den Rückstand mit Wasser, vereint sämmtliche Flüssigkeiten und verdampft sie, wie oben bei der Darstellung des reinen Goldes angegeben ist, vorsichtig zur Trockne. Der Rückstand, welcher das vorhandene Gold als Chlorid und außerdem die sämmtlichen löslichen Bestandtheile des Sandes oder Erzes enthält, wird mit Wasser übergossen, die Lösung vom etwa sich abscheidenden Chlorsilber abfiltrirt und mit einem der folgenden Reagentien behandelt.

1) Schwefelsaures Eisenoxydul. Beim Vermischen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einer Lö-

fung dieses Salzes scheidet sich Gold in Form eines braunen Niederschlages aus. In sehr verdünnten Lösungen findet die Zersetzung erst nach längerer Zeit Statt; die Goldtheilchen erscheinen dann zuerst im auffallenden Lichte braun, im durchfallenden Lichte blau, selbst dann noch, wenn in 40000 Th. Lösung nur 1 Th. Gold enthalten ist. Eine Flüssigkeit, welche 1 Th. Gold in 80000 Th. enthält, nimmt eine himmelblaue Farbe an; bei 160000 Th. Flüssigkeit tritt eine violette Färbung ein; bei 320000 Th. Flüssigkeit ist die violette Färbung noch deutlich wahrnehmbar; erst bei 640000 Th. Flüssigkeit ist sie kaum mehr bemerklich.

Das braune sich ausscheidende Goldpulver kann als solches erkannt werden, wenn man eine Probe davon vor dem Löthrohre zusammenschmilzt, wobei es eine Kugel von metallischem Gold bildet; oder indem man eine andere Probe mit Salpetersäure kocht, wodurch sie sich nicht verändert, während sie sofort gelöst wird, wenn man zu der Salpetersäure einige Tropfen Salzsäure fügt.

2) Zinnchlorür — Zinnsalz. Aus der zu prüfenden Flüssigkeit scheidet sich, wenn sie nur eine Spur von Gold enthält, sofort beim Vermischen mit Zinnsalzlösung ein dunkelbraunrother Niederschlag von Goldpurpur ab. Der Goldpurpur oder Purpur des Cassius wird in der Emailmalerei und zum Färben des Glases verwendet; seine Darstellung und Zusammensetzung werden wir später näher beschreiben. Seine Farbe ist nicht glänzend purpurfarbig, diese tritt erst in dem damit gefärbten Glase auf; sie ist aber so charakteristisch, daß man sie nicht leicht mit einer anderen verwechselt, wenn man sie einmal gesehen hat. Die Entstehung dieses Niederschlages ist der unzweideutigste Beweis der Gegenwart des Goldes.

3) Oxalsäure. Die Oxalsäure giebt in kalten Goldlösungen erst nach längerer Zeit die Gegenwart des Goldes durch Ausscheidung des Metalls zu erkennen, sie wirkt aber rascher, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; das Gold fällt dann häufig in feinen, metallisch glänzenden Flittern nieder, gewöhnlich wird es aber als ein sehr dunkles, häufig grünlich schwarzes Pulver gefällt, welches nach dem Absetzen und Auswaschen entweder durch Behandlung mit dem Löthrohr oder mit Säuren als Gold erkannt werden kann. Ein mit einer goldhaltenden Flüssigkeit befeuchteter Krystall von Oxalsäure bedeckt sich nach einiger Zeit mit einem glänzenden Goldhäutchen.

Dieses sind die wichtigsten Reagentien, mittelst derer man die Gegenwart des Goldes stets nachweisen kann. Der Vollständigkeit halber wollen wir aber das Verhalten sämmtlicher Reagentien in folgender Tabelle übersichtlich zusammenstellen.

Schwefelsaures Eisenoxydul	In saurer Lösung brauner Niederschlag, in sehr verdünnten Lösungen blaue Färbung.
Zinnchlorür	In verdünnten Lösungen purpurrothe Färbung, in concentrirteren Lösungen brauner Niederschlag.
Metallisches Zink	Fällt metallisches Gold in Form eines voluminösen braunen Niederschlages.
Kali im Ueberschuß	Kein Niederschlag; nach einiger Zeit tritt eine grünliche Färbung und eine geringe Fällung ein.
Ammoniak	Gelber Niederschlag — Knallgold.
Kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali	Keine Fällung in kalter Flüssigkeit; beim Erwärmen scheidet sich ein dem Eisenoxydhydrat ähnlicher rother Niederschlag aus.
Doppelt kohlensaures Natron oder Kali	Kein Niederschlag.
Kohlensaures Ammoniak	Verhält sich unter Entwicklung von Kohlensäure wie Ammoniak.
Oxalsäure	Dunkler, grünlich schwarzer Niederschlag, der namentlich beim Erwärmen entsteht.
Weinsäure in alkalischen Flüssigkeiten	Beim Kochen dunkler Niederschlag.
Schwefelwasserstoff	Dunkelbrauner bis schwarzer Niederschlag—Schwefelgold.
Schwefelammonium	Niederschlag von Schwefelgold, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich.

Nachweisung und Erkennung der das Gold begleitenden Metalle. Beim Prüfen eines Erzes oder einer Legirung, in der man die Gegenwart des Goldes vermuthet, ist es häufig von Wichtigkeit, auch die übrigen Bestandtheile derselben kennen zu lernen, da diese oft bedeutenden Werth haben und da manchmal die Ausbringung des Goldes nur dann auszuführen ist, wenn durch die Gewinnung der übrigen Metalle ein Theil der Kosten gedeckt wird. Es würde hier zu weit führen, wenn wir alle Bestandtheile der Golderze beschreiben wollten, wir werden uns daher darauf beschränken, nur die wichtigsten Reactionen des Kupfers, des Silbers und des Platins anzugeben.

1) Kupfer. Aus den oben angeführten Analysen geht hervor, daß das Kupfer fast stets im gediegenen Golde vorkommt, hierin findet es sich aber nur in verhältnißmäßig sehr geringer Menge; ganz überwiegend ist die Quantität des Kupfers dagegen in den goldführenden Kupferkiesen, die nach ihrem äußeren Ansehen allenfalls mit Gold verwechselt werden können. Die Kupferkiese werden am besten zuerst geröstet, dann in Salpetersäure gelöst; in dieser Flüssigkeit erkennt man das Kupfer sofort dadurch, daß es sich in Form einer schönen rothen Schicht von metallischem Kupfer auf einem blanken Eisenstabe, den man in die Flüssigkeit taucht, ablagert. Fügt man Ammoniak zu einer Kupferlösung, so entsteht zuerst ein grünlich blauer Niederschlag, der sich im Ueberschuß der Fällungsmittel mit tiefblauer Farbe löst und namentlich deutlich erkannt werden kann, wenn man die Flüssigkeit von etwa durch das Ammoniak gefälltem Eisenoxyd abfiltrirt. Ferrocyankalium erzeugt in Kupferlösungen einen schönen braunen Niederschlag. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung braunschwarzes Schwefelkupfer, welches sich aber dadurch vom Schwefelgold unterscheidet, daß es nicht in Schwefelammonium löslich ist.

2) Silber. Das natürlich vorkommende Gold ist stets silberhaltig; häufig steigt der Silbergehalt sehr be-

deutend, so daß es sich vortheilhaft gewinnen läßt. Vieles Silber ist aber auch goldhaltig, ohne daß man dieses seinem Ansehen nach erkennen kann, man nennt es dann güldisches Silber. Alle alten Silbermünzen enthalten mehr oder weniger Gold, weil man früher nicht die Mittel hatte, das Gold vollständig vom Silber abzuscheiden. Dieser Goldgehalt ist so bedeutend, daß man in neuerer Zeit angefangen hat, solche Münzen einzuziehen, um das Gold mit Vortheil daraus zu gewinnen. Das Silber unterscheidet sich wesentlich dadurch vom Golde, daß es in Salpetersäure und kochender Schwefelsäure löslich ist, und hierauf ist die Scheidungsmethode begründet. Das Silber wird aus seiner salpetersauren Lösung durch Salzsäure in Form eines weißen, käsigen Niederschlages von Chlorsilber gefällt und bleibt als solches zurück, wenn man silberhaltiges Gold in Königswasser löst; während das metallische Gold als braunes metallisches Pulver beim Lösen goldhaltigen Silbers sich abscheidet. Das Chlorsilber ist in Ammoniak löslich und unterscheidet sich dadurch von vielen ähnlichen Niederschlägen. Um das metallische Silber aus dem Chlorsilber zu erhalten, braucht man dieses nur mit Zink in Berührung zu bringen, wodurch metallisches Silber abgeschieden wird, während Chlorzink sich löst; oder man kann das Chlorsilber mit kohlensaurem Natron mengen und im Tiegel einschmelzen, wobei das Silber als Regulus abgeschieden wird. Oder man kann einige Kupferspäne in die silberhaltige Lösung bringen, wodurch metallisches Silber als graues Pulver, welches nach dem Trocknen beim Reiben Metallglanz annimmt, gefällt wird.

3) Platin. Dieses Metall findet sich ebenfalls manchmal im Golde; da es eins der edlen Metalle ist und im Preise zwischen dem Silber und dem Golde steht, so kann es jedenfalls mit Vortheil abgeschieden werden, sobald es in einigermaßen bedeutender Menge zugegen ist. Das specifische Gewicht des Platins ist 21,5 und ist daher höher als das des Goldes. Es hat eine helle, stahlgraue Farbe, ist weniger dehnbar wie das Gold, es hat aber eine größere absolute Festigkeit wie das reine Gold und steht hierin nur dem Kupfer und dem Eisen nach. Es unterscheidet sich vom Gold nicht nur durch seine Farbe, sondern auch durch seinen außerordentlich hohen Schmelzpunkt; es schmilzt selbst nicht im Feuer des stärksten Gebläses, sondern erweicht darin nur und läßt sich dann schweißen, es schmilzt dagegen leicht im Knallgasgebläse und zwischen den Polen einer starken Batterie. Es ist dem Gold aber dadurch ähnlich, daß es dem Einfluß aller Säuren widersteht und daß es nur im Königswasser löslich ist. Wir haben indessen manche Reagentien, die eine leichte Erkennung des Platins neben dem Golde möglich machen. Schwefelsaures Eisenoxydul und Oxalsäure, welche Gold reduciren, sind ohne Einfluß auf Platinlösungen. Das Platin wird beim Vermischen seiner durch Eindampfen concentrirten und mit Alkohol vermischten Lösung durch Chlorammonium oder Chlorkalium als gelber krystallinischer Niederschlag von Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid gefällt. Vermischt man eine neutrale Platinlösung mit Weinsäure und kohlensaurem Natron, so entsteht beim Kochen ein schwarzer Niederschlag von metallischem Platin.

Zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Metalle kocht man das Quarzpulver, das geröstete Erz, die Legirung mit Königswasser, filtrirt die Lösung ab, wäscht den Rückstand aus und behandelt ihn mit Ammoniak, wodurch alles Chlorsilber gelöst wird. Nachdem man wieder abfiltrirt und den Rückstand ausgewaschen hat, vermischt man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure, sammelt das sich abscheidende Chlorsilber auf einem Filter, wäscht es aus, trocknet, glüht und wägt es. Die ursprüngliche Lösung vermischt man dann mit Oxalsäure, erhält sie eine Stunde lang im Kochen, filtrirt von dem sich abscheidenden Golde ab, wäscht dieses auf dem Filter, nach dem Trocknen verbrennt man das Filter und wägt das geglühte Gold. Die vom Golde abfiltrirte Flüssigkeit und die Waschwasser werden auf ein geringes Volum eingedampft, Alkohol hinzugefügt und dann mit Chlorammonium vermischt. Zur vollständigen Abscheidung des Ammoniumplatinchlorids läßt man 24 Stunden lang stehen, filtrirt den Niederschlag dann ab, wäscht ihn mit Alkohol aus und glüht ihn bei sehr allmälig gesteigerter Hitze, wobei er vollständig zersetzt und in metallisches Platin verwandelt wird.

Gewinnung des Goldes. Je nach dem Ort des Vorkommens des Goldes ist die Gewinnung verschieden. Das Gold ist entweder in festem Gestein eingeschlossen, dieses muß dann zuerst zerkleinert werden, oder die Natur hat schon durch Verwitterung und Auswaschen diesen Theil der Arbeit übernommen, das Gold braucht dann nur durch Abschlämmung der fremden Theile frei gelegt zu werden, um gesammelt werden zu können. Da, wo die goldführenden Gesteine oder Alluvionen reich an Metall sind, pflegt man nur zu waschen, weil dieses die Mühe der Arbeit reichlich belohnt; an anderen Orten sind die Gesteine ärmer, der Betrieb wird dadurch rationeller, man sucht größere Ausbeute zu erhalten, indem man das Amalgamationsverfahren hinzufügt.

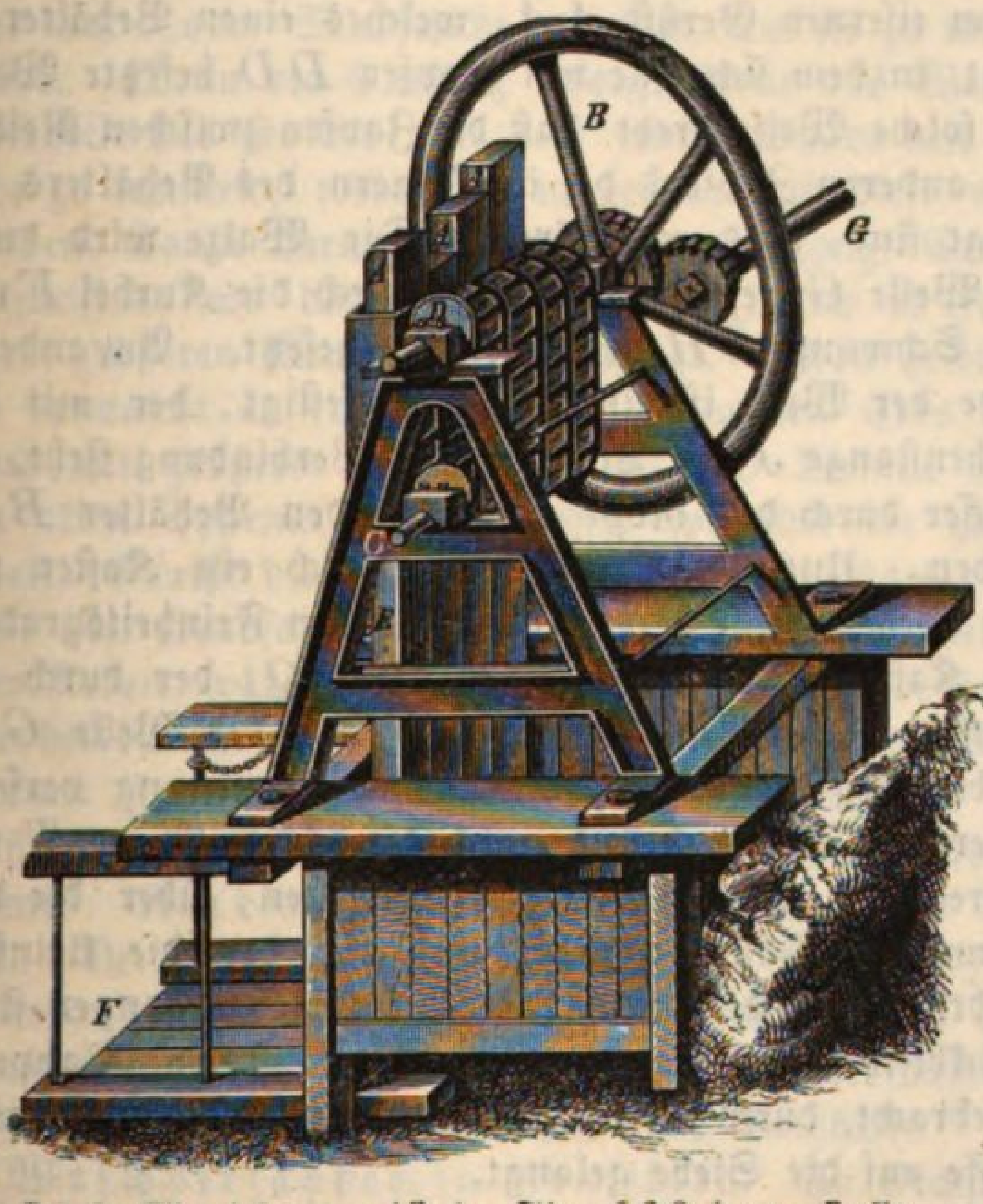
Der harte Quarz wird sehr viel brüchiger, wenn man ihn bis zum Glühen erhitzt und dann mit Wasser begießt. Die großen Stücke zerspringen dabei und werden weit spröder, so daß sie sich verhältnißmäßig leicht zerkleinern lassen. Selbstverständlich ist diese Operation aber nur da ausführbar, wo Brennmaterial mit geringen Kosten beschafft werden kann.

Zur Zerkleinerung des Quarzes und anderer Gesteine dienen Quetsch- und Stampfwerke. Erstere bestehen aus schweren, gegen einander sich drehenden, eisernen Walzen, durch deren Druck die dazwischen gebrachten Erze in größere oder kleinere Stücke zertheilt werden, je nachdem die Walzen enger oder weiter gestellt sind. Die letzteren gleichen mehr der Wirkung des Stößels im Mörser, indem die Steine durch rasch auf einander folgende Schläge zertheilt werden. Die Stampfen sind schwere hölzerne, viereckige Stäbe, deren unterer Theil mit einem eisernen Ansatz, dem Schuh, versehen ist, theils um ihre zu rasche Abnutzung zu vermeiden, theils um ihnen größere Schwere zu geben. Vier, sechs oder acht Stampfen stehen gewöhnlich in einer Reihe in

einem eisernen, häufig mit einem Rost versehenen Behälter; unmittelbar neben den Stampfen liegt eine horizontale Welle, die durch Dampf- oder Wasserkraft gedreht wird. An dieser Welle sind abwärts gebogene Daumen in spiralförmig gewundenen Linien angebracht; diese greifen, sobald die Welle in Bewegung gesetzt wird, unter Zähne, die am oberen Theil der Stampfen befindlich sind, heben eine Stampfe nach der anderen und lassen sie wieder fallen, sobald der Zahn durch die fortschreitende Rotation der Welle von dem Daumen abgleitet. Die Daumen haben eine solche Stellung, daß jede Stampfe während einer Umdrehung der Welle drei Schläge giebt; sobald die erste Stampfe vom Daumen abgleitet und anfängt zu fallen, greift der ihr zunächst liegende Daumen unter den Zahn der zweiten Stampfe, hebt diese, läßt sie aber bald wieder fallen, und so fort, bis die ganze Reihe ihre Schläge gegeben hat, worauf die erste wieder von Neuem beginnt. Die Größe und das Gewicht der eisernen Schuhe richtet sich nach der Härte und der Beschaffenheit des zu zerkleinernden Minerals. bei Quarz giebt man ihnen meistens ein Gewicht von 300 bis 400 Pfd.

Bei neueren Constructionen dieser Stampfwerke macht man nicht allein den Schuh, sondern die ganze Stampfe von Eisen. Eine wesentliche Verbesserung der Stampfwerke wurde von Walker in London eingeführt, welcher statt der Daumenwelle eine Reihe von Ketten ohne Ende an der Welle anbrachte und dadurch die Fallhöhe ganz beliebig steigerte, je nach der größeren oder geringeren Länge der Kette.

Fig. 806.



Diese Einrichtung ist in Fig. 806 dargestellt. AA sind die vier Stampfen in verschiedener Stellung; die eine derselben ist ganz gehoben, die andere ist herabgefallen, die zwei anderen sind in mittlerer Höhe. Die Ketten ohne Ende drehen sich um die beiden Walzen C und D, von denen die obere durch das Getriebe G und das Schwungrad B in Bewegung gesetzt wird. Sobald der Apparat durch Handarbeit, Wasser- oder Dampfkraft in Rotation gebracht wird, greift eine Zange an der Stampfe in eines der hervorspringenden Glieder der Kette; die Stampfe wird so weit gehoben, wie die Entfernung CD beträgt, bei D angekommen, zieht sich das Glied der Kette aus der Zange heraus und die Stampfe fällt herab, um, sobald sie den Stoß ausgeführt hat, wieder von Neuem gehoben zu werden.

Die feinen Theile des Erzes werden durch einen Wasserstrom, der in den unteren Theil des Apparats geleitet wird, durch ein eisernes Sieb getrieben und fließen dann über die schwach geneigte Ebene F, der durch die mit dem Triebrad in Verbindung stehende Kette E eine schwach schüttelnde Bewegung ertheilt wird. Auf der Ebene sind verschiedene Querleisten befestigt, hinter denen die schwersten Metalltheilchen und gröberen Steinchen sich ansammeln, während das schlammige Wasser in eine Reihe von Sümpfen fließt, worin das darin suspendirte Mineral sich je nach seinem Gewicht und seinem Volum ablagert.

Häufig wendet man außer diesen Quetsch- und Stampfwerken noch Mahlgänge an, um das Gestein auf den höchsten Grad der Feinheit zu bringen. In ihrer einfachsten Form bestehen diese Mühlen aus zwei aufrecht gehenden steinernen oder eisernen Walzen. In neuerer Zeit hat man complicirtere Apparate, die ihren Zweck besser erfüllen sollen, construirt, in denen die ganze Zerkleinerung und die Amalgamation in einer Operation ausgeführt wird. Wir werden weiter unten bei der Amalgamation einige solcher Apparate beschreiben.

Gewinnung des Goldes durch Verwaschen. Es ist oben angeführt, daß der größte Theil des Goldes durch Waschen des Erdreichs, bei dem die Natur schon die Zerkleinerung übernommen hat, gewonnen werde. Der Goldgräber Californiens und Australiens beginnt daher gewöhnlich seine Arbeit mit dieser Operation und wird erst die schwerere Mühe der Zerkleinerung der Gesteine übernehmen, wenn ihm der Boden nicht mehr hinreichenden Ertrag liefert. Sind die Gesteine aber gepulvert, so werden sie auf dieselbe Weise wie das Erdreich weiter behandelt. Das Verwaschen ist eine Operation, der man die goldführenden Substanzen fast immer unterwirft; selbst wenn man später die Amalgamation anwenden will, pflegt man vorher das Gold in einem kleineren Rückstand zu concentriren, indem man den übrigen Theil durch Verwaschung beseitigt. Eine reichliche Menge Wasser ist daher für die Goldgewinnung dringendstes Bedürfniß. Um das Wasser zu erlangen, zieht der Goldgräber entweder mit seiner Erde zu näheren oder ferneren Bächen, oder Andere liefern ihm das Wasser, indem sie große Wasserleitungen entweder in offenen Canälen oder in oberirdischen Röhrenleitungen anlegen und ihm die Benutzung desselben gegen eine gewisse Vergütung, die in Californien bis zu 30 Thlr. per Tag beträgt, überlassen.

Der einfachste Apparat, dessen sich der Goldwäscher namentlich in Süd-Amerika bedient, ist ein rundes, trichterförmiges Gefäß mit einer Vertiefung in der Mitte,

von Holz oder Blech angefertigt, welche in Fig. 807 gezeichnet ist. Diese Pfanne nennen die Süd-Amerikaner Batea. Man füllt eine Quantität der Erde

Fig. 807.



oder des zerkleinerten Gesteins in die Pfanne, geht damit an ein fließendes Wasser, taucht sie darin unter und setzt sie in eine möglichst rasche rotirende Bewegung. Alle leichten Theile, aller feine Sand werden durch den Wasserstrom und die Centrifugalkraft fortgenommen. In der Vertiefung des Bodens sammelt sich das Gold und die gröberen Steine an, von denen man das Gold entweder unmittelbar auslesen kann, oder die gepulvert und von Neuem gewaschen oder amalgamirt werden.

Fast ebenso wie die Pfanne ist ein anderer Apparat, dessen man sich vielfach in Californien und Australien bedient und den man die Wiege oder Craddle genannt hat. Die Wiege besteht, wie Fig. 808 zeigt, aus einem hölzernen oder eisernen Kasten von 6 bis 7 Fuß Länge, unter dem ein paar gebogene Hölzer befestigt sind,

Fig. 808.

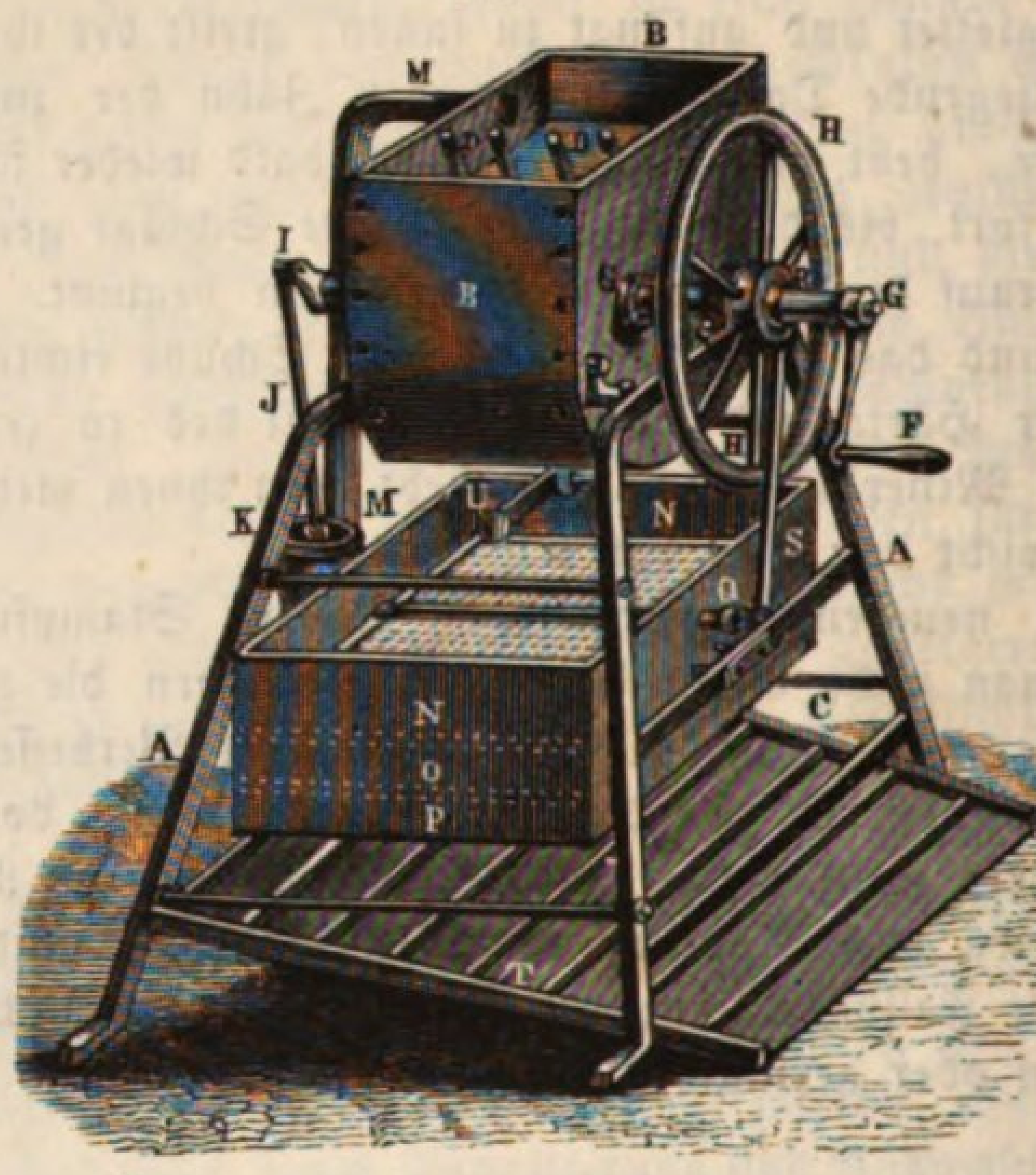


die zum Schaukeln dienen. Manchmal hängt man den Behälter an Tauen auf, die man dann an geneigt stehenden Pfählen befestigt. In beiden Fällen giebt man der Wiege aber eine nach der einen Seite hängende Lage, um Wasser und Schlamm abfließen zu lassen. Am oberen Ende des Kastens ist ein enger Rost oder ein Sieb angebracht, auf welches man den Sand schüttet; auf dem inneren Boden sind Querleisten angebracht, welche die gröberen und schwereren Theile zurückhalten, während die feineren, leichten mit dem Wasser fortgeführt werden. Zur Bedienung des Apparats sind vier Männer erforderlich, von denen der eine den Goldsand ausgräbt und sammelt, der zweite trägt ihn zur Wiege und schüttet ihn auf das Sieb, der dritte schaukelt die Wiege, der vierte besorgt die Zufuhr des Wassers und das gleichmäßige Waschen des Materials.

Nachdem die Operation eine hinreichende Zeit lang fortgesetzt ist und sich eine gewisse Menge Gold und Sand hinter den Leisten gesammelt hat, läßt man den Apparat stillstehen, nimmt die schwereren Körner heraus und trocknet sie in einer blechernen Schale an der Sonne, um nachher die Goldkörner durch Aussuchen oder Amalgamation zu sammeln.

Ein anderer Apparat zum Waschen und Sieben des Goldsandes ist in Fig. 809 dargestellt. Er besteht aus

Fig. 809.



einem eisernen Gerüst AA, welches einen Behälter B trägt, in dem sich eine mit Zapfen DD besetzte Walze auf solche Weise dreht, daß die Zapfen zwischen Reihen von anderen Zapfen, die im Innern des Behälters befestigt sind, hindurchpassiren. Die Walze wird durch die Welle G gedreht und diese durch die Kurbel F und das Schwungrad H in Bewegung gesetzt. Am anderen Ende der Welle ist ein Arm I befestigt, der mit der Kolbenstange J der Pumpe K in Verbindung steht, um Wasser durch das Rohr MM in den Behälter B zu treiben. Unter letzterem befindet sich ein Kasten mit drei Sieben NOP von abnehmenden Feinheitsgraden. Der Kasten wird durch einen Arm Q, der durch die Stange S mit dem Excentrik R auf der Welle G in Verbindung steht, in schwingende Bewegung versetzt. Unter den Sieben befindet sich die schiefe Ebene T mit zahlreichen, ziemlich hohen Querleisten, über die das schlammige Wasser abfließt und auf der die kleinsten Goldtheilchen, die durch das feinste Sieb gegangen sind, zurückbleiben. Unter dem Behälter B ist eine Klappe U angebracht, durch welche die mit Wasser aufgeschwemmte Masse auf die Siebe gelangt.

Dieser Apparat arbeitet sich sehr leicht und giebt eine gute Ausbeute an Gold. Durch einfaches Drehen der Kurbel schafft man nicht allein hinreichend Wasser aus einem benachbarten Bache oder aus einer Cisterne, sondern die ganze Masse wird auch gleichförmig aufgerührt und, wenn sie aus einer lehmigen Erde besteht, in einen zarten Schlamm verwandelt, der, sobald er sich in hin-

reichender Menge angesammelt hat, durch die Klappe auf die Siebe fällt und von dort über die schiefe Ebene in ein Reservoir fließt, während die festen Bestandtheile durch die Wirkung derselben Maschinerie auf den Sieben je nach den Graden ihrer verschiedenen Feinheit sortirt werden und die feinsten Goldtheilchen, der eigentliche Goldstaub, hinter den Leisten der Ebene zurückbleiben.

Die Siebe von verschiedenen Feinheitsgraden haben den Zweck, die Goldtheile und Steine in gleichmäßig feine Partien zu sortiren, wodurch das spätere Waschen und Ausbringen des Goldes sehr erleichtert wird. Wenn die Körner eines goldführenden Gemisches verschiedene Größen haben, so wird häufig ein kleines schwereres, goldhaltiges Korn beim Niederfallen im Wasser von einem größeren specifisch leichteren getragen und kommt dann in eine Sandschicht zu liegen, während die übrigen Goldtheile unter dieser sich befinden. Dieser Umstand bietet in der Praxis große Schwierigkeiten und dadurch ist auch wohl die verhältnißmäßig geringe Ausbeute des Goldwaschens zu erklären. Alle richtig construirten Apparate theilen daher die Gangart in Partien von gleichem Kaliber und nur diese kommen zur Verwaschung.

Ein neues Waschverfahren, das in Californien zur Trennung der goldführenden Erden und der Sande eingeführt ist, ist von Blake beschrieben. Es besteht darin, daß ein Wasserstrahl unter starkem Druck in die goldführende Erde gespritzt wird, welche dadurch unterhöhlt und ausgewaschen wird. Zu dem Ende wird das Wasser, welches aus einer Röhre, ähnlich dem Steigrohr einer Feuerspritze, dringt, gegen die Grundlage einer Erd- oder Sandschicht gerichtet, um sie zu untergraben. Wenn der Einsturz erfolgt, dient das Wasser, die Theile des Goldes von dem feinen Sande und der Erde zu trennen, welche es umgeben; und diese wird mit dem Sande durch die Strömung in lange Canäle fortgerissen, wo das Gold sich unverzüglich in Folge seiner größeren Schwere niederschlägt. Man gewinnt und verwäscht auf diese Weise 100 Tonnen Erde und Sand mit größerer Leichtigkeit, als 10 Tonnen nach dem alten Systeme. Das Wasser vollendet die ganze Arbeit, es reißt die Erde von der Seite der Hügel ohne Hülfe von Grabscheiten weg und verwäscht sie dabei in einer Arbeit, während bei der Sonderung mit der Hand diese beiden Theile der Operationen nothwendiger Weise getrennt sind. Den Druck erzeugt das Gewicht des Wassers, welches von einem höheren Reservoir herabkommt. Man benutzt eine Wassersäule von 60 bis 100 Fuß. Bei einer Röhrenmündung von 1 bis 1½ Zoll Weite und einer Druckhöhe von 90 Fuß fördert und verwäscht ein Kind in einem Tage so viel goldführende Erde als 10 bis 15 Mann ohne diese Beihülfe.

Waschverfahren in Brasilien. In Brasilien wird das Goldgraben und Waschen nur von Negern ausgeführt, die mit einer großen hölzernen Schale von 2 Fuß Durchmesser und 1 Fuß Tiefe versehen sind und die eine lederne Tasche tragen zur Aufnahme des Goldes, welches sich nach lange anhaltendem Waschen am Boden der Schale ansammelt. Häufig führt man dort aber die Waschung in langen flachen Trögen aus, deren Böden mit grobem, wollenem Zeuge oder mit mit den Haaren gegerbten Häuten bedeckt sind, deren Haare gegen den Wasserlauf gerichtet sind. Das Zeug oder das Fell wird häufig aus dem Troge genommen, über einem flachen, mit Wasser gefüllten Gefäß ausgeklopft, in dem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis jede Spur von Gold, die sich zwischen den Haaren gesammelt hat, entfernt ist, und wird dann wieder in den Trog zurückgebracht und neue Mengen von mit Wasser angerührtem Erdreich darüber geleitet. Um die Unannehmlichkeit der häufigen Entfernung des Zeuges zu vermeiden, hat man angefangen, statt desselben ein Gewebe ohne Ende von demselben Material anzuwenden, und setzt dieses durch ein mit dem Wasserwerk, welches die Zerkleinerungsapparate treibt, in Verbindung stehendes System von Rädern in Bewegung und läßt es dabei, sobald es aus dem Troge tritt, in einen Wasserbehälter gelangen, in dem die Goldtheilchen ausgewaschen werden. Das Gewebe bewegt sich in einer dem Wasserstrome entgegengesetzten Richtung und sammelt auf diese Weise die damit fortgeführten Goldtheile.

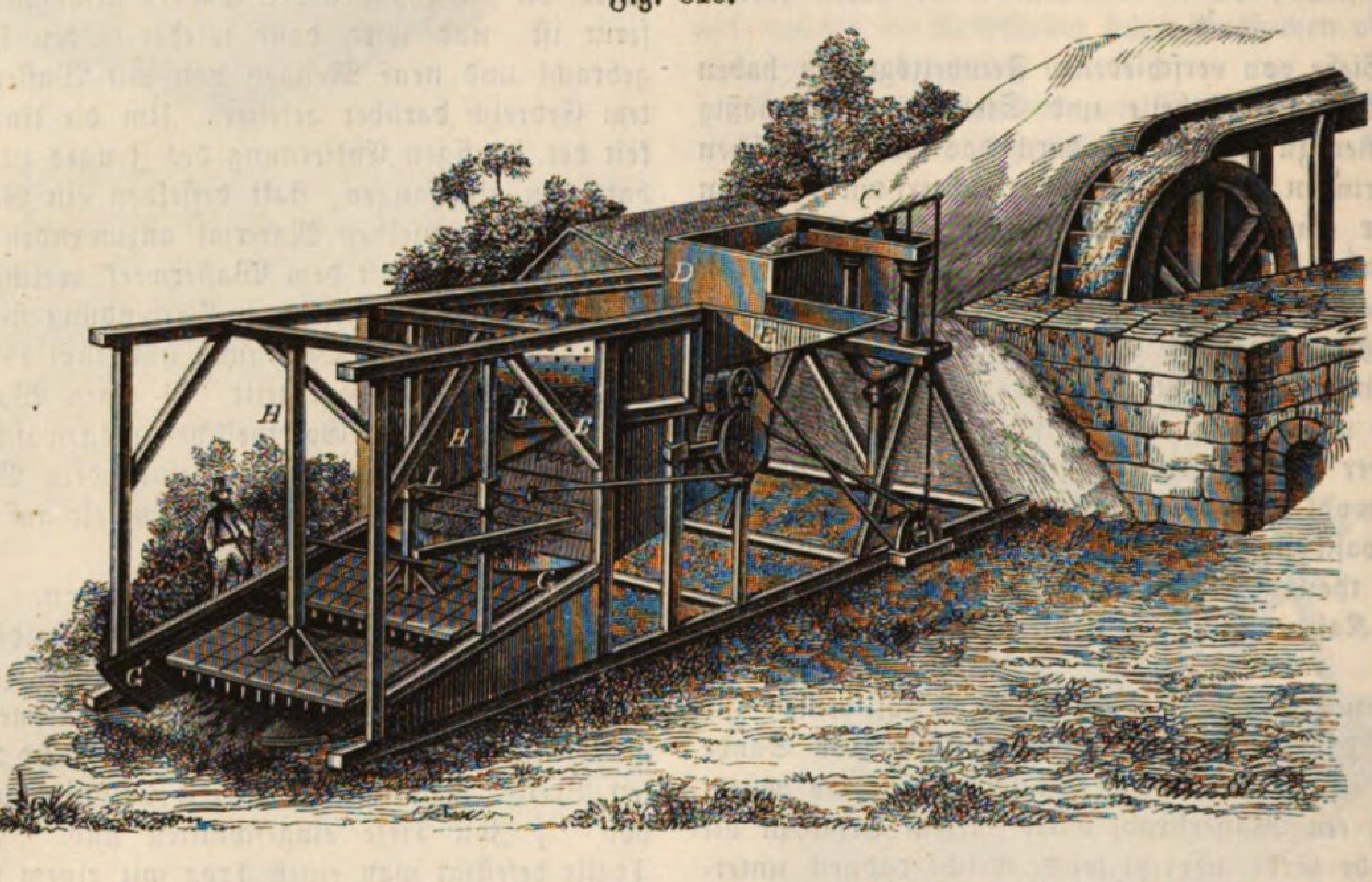
Waschverfahren in Sardinien. Man verarbeitet dort seit langer Zeit sehr arme Goldsande. Zigeuner führen die Arbeit aus und fördern jeder täglich einen Goldwerth von nur 50 bis 140 Centimes. Ihr Apparat besteht aus einem 5 Fuß langen und 2 Fuß breiten Brette, in welches in kurzen Zwischenräumen Rillen von ½ Zoll Tiefe eingeschnitten sind. Am oberen Theile befestigt man einen Trog mit einem Siebe, um Staub und Sand zu trennen. Das Brett wird in eine geneigte Lage gebracht, der mit Kies häufig gemengte Sand mit einer Schaufel in den oberen Kasten geworfen, durch welchen ein Wasserstrahl fließt, der die Tafel ihrer ganzen Länge nach dünn bedeckt. Das Leichtere wird weggeschwemmt, während das schwerere Gold in den Rillen liegen bleibt und von dort von Zeit zu Zeit fortgenommen wird. Den Inhalt dieser Rillen bewahrt man für die folgende Arbeit auf. Diese besteht darin, daß man das Waschgut in eine ähnliche Holzschüssel wie die Batea der Süd-Amerikaner (Fig. 807) bringt und durch rasches Drehen das Gold in der Vertiefung sammelt.

Waschverfahren in Ungarn und am Ural. In diesen Gegenden sind sehr verschiedenartige Methoden im Gebrauch, in Ungarn beschäftigen sich vielfach die Zigeuner damit, die dann das Gold auf Kuhhäuten ähnlich wie in Brasilien sammeln; im Großen bedient man sich aber vielfach der Schlämmheerde, schiefer Ebenen mit Querabtheilungen, oder Schlämmteiche. Der zu waschende Sand wird in die obere Abtheilung des Teiches gebracht und wird dort so lange einem Wasserstrom ausgesetzt, bis der größte Theil der fremdartigen Bestandtheile fortgeschafft ist und das Gold mit einem schweren, eisenhaltigen Sande zurückbleibt. Das so aufbereitete Erz wird dann in flachen hölzernen Gefäßen weiter verwaschen oder man zieht das Gold durch Amalgamation aus.

Am Ural bei Alexandrowsk bedient man sich eines Verfahrens, welches manche Aehnlichkeit mit der californischen Wiegenarbeit hat. Die Apparate sind aber etwas complicirter und für größeren Betrieb berechnet.

Sie sind in Fig. 810 dargestellt. Der Haupttheil ist der conische Cylinder B von Eisenblech, der 8 Fuß lang ist und einen mittleren Durchmesser von $3\frac{1}{2}$ Fuß hat. Der Cylinder ist mit halbzölligen Löchern durchbohrt und wird von einer Welle getragen, die durch ein System von Rädern mit einem Wasserrade in Verbindung steht und durch dieses in Rotation versetzt wird, so daß der Cylinder 30 bis 40 Umdrehungen in der Minute macht. Ein an der Welle befestigter Arm treibt die doppelte Pumpe C, welche Wasser in

Fig. 810.



die Cisterne D hebt. Die Enden des Cylinders sind offen; von beiden Seiten reichen von der Cisterne kommende Röhren in den Cylinder und verbreiten einen ununterbrochenen Wasserstrom über die inneren Seiten desselben. Die mit der zu verwaschenden Erde beladenen Wagen werden auf einem Schienenweg über eine nicht zu steile Brücke in die Höhe gezogen und dann in den Trichter E entleert, von wo das Erz in den engeren Theil des Cylinders fällt. Der letztere treibt durch die Centrifugalkraft das Wasser, die Sandkörner und die kleineren Kiesstücke durch die Löcher und läßt sie auf die darunter liegende schiefe Ebene fallen, während die gröberen Stücke durch die gegenüberliegende Oeffnung des Cylinders entleert und in einem, in unserer Zeichnung nicht sichtbaren Behälter gesammelt werden. Alle größeren Goldklumpen sind durch die Abwaschung und die Reibung so gereinigt, daß sie leicht erkennbar sind, und können dann von den aus dem Cylinder gefallenen Steinen leicht getrennt werden. Die schiefe Ebene, auf welche Wasser und Sand gelangt, ist, ebenso wie die der Wiege und des Siebapparats, mit zahlreichen Querleisten versehen, um den Strom des Wassers zu brechen und die schwereren Theile des Erzes zurückzuhalten. Das Wasser ergießt sich, nachdem es über diese Ebene geflossen ist, in eine große Rinne G, in der ebenfalls hölzerne Leisten in Entfernungen von 2 bis 3 Fuß angebracht sind. Der Sand wird hier in steter Bewegung erhalten und durch viereckige Rahmen mit stumpfen eisernen Messern aufgerührt. Diese Rahmen sind pendelartig an den Stangen H aufgehängt und in hölzernen, drehbaren Wellen am oberen Theile des Gerüstes befestigt. Die untere Fläche der Rahmen hat eine solche Form, daß sie genau in die Höhlung der Rinne paßt, so daß die eisernen Messer fast den Boden derselben berühren. Die Rahmen werden durch die Stange L in schwingende Bewegung versetzt und schieben den Sand fortwährend hin und her, so daß die schweren, goldreichen Theile sich ablagern, während die leichteren mit dem Strome fortgeführt werden und am unteren Ende G' des Troges entweder in einen neuen Trog gelangen, in welchem sie nochmals gewaschen werden, oder als erschöpft fortgeschafft werden. Mit dieser Maschine können bei einer täglichen Arbeitszeit von durchschnittlich 10 Stunden 4000 Ctnr. Sand gewaschen werden, mit einem Kraftaufwand von 20 Arbeitern und 6 Jungen, von denen 10 Arbeiter damit beschäftigt sind, die ausgewaschenen Partien fortzuschaffen.

Die Abtheilungen am Boden des Troges bestehen aus Rippen von $2\frac{1}{2}$ Zoll Stärke, die durch Schrauben und Zwingen festgehalten werden; man entfernt sie von Zeit zu Zeit, um den dahinter abgelagerten reichen Goldsand zu sammeln; letzteres geschieht um so häufiger, je reicher die Erze an Gold sind.

Das bei allen diesen Verfahren erhaltene Gold ist noch so sehr mit Sand und anderen Substanzen, wie Schwefelkies, Magneteisenstein vermischt, daß es entweder durch fernere Verwaschung oder durch Amalgamation weiter gereinigt werden muß. Bei dem am Ural gebräuchlichen Apparate werden 200 Th. des Sandes auf ungefähr 6 Th. reducirt, dieser Rückstand wird nach seiner Farbe grauer Schliech genannt. Um diesen weiter zu reinigen, bringt man ihn auf eine Platte von 7 bis 10 Fuß Länge und 3 bis 4 Fuß Breite, die

durch eine in der Mitte quer darüber genagelte Rippe in einen oberen und einen unteren Theil getheilt ist. An den Längenseiten sind hölzerne Rahmen befestigt, um das Herabfallen der Erze und des Goldes an den Seiten zu verhindern. Der zu verwaschende Schliech wird auf den oberen Theil gebracht, ein Arbeiter tritt dann mit hölzernen Schuhen auf die Platte und mischt den Sand mit Wasser, welches durch eine Röhrenleitung von dem oberen Theile der Platte sich ergießt. Der im Wasser angerührte Schliech wird nun mit einem Haidbesen oder einer Harke stets vorsichtig nach dem oberen Theil der Platte zugekehrt. Durch den Wasserstrom wird dann wieder eine Scheidung bewirkt, die Goldtheilchen bleiben am oberen Ende liegen, während die Sandkörner und das Uebrige immer weiter abwärts geschwemmt wird und zuletzt über die Rippe auf den unteren Theil der Platte gelangt. Das Ganze wird dann wieder auf den vorderen Theil der Platte gebracht, wo dieselbe Operation noch zwei- bis dreimal wiederholt wird. Gewöhnlich haben sich unter dem Sande noch zahlreiche Goldpartikelchen abgelagert, man pflegt daher die unteren Schichten liegen zu lassen und diese aufs Neue zu verwaschen, ehe der Rest auf die untere Abtheilung kommt.

Das Verwaschen des Schliechs ist eine Operation, die die größte Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit des Arbeiters erfordert, da ein großer Theil des Goldes verloren gehen kann, wenn der Zufluß des Wassers nicht genau regulirt wird oder wenn die Entfernung des Rückstandes zu frühzeitig geschieht.

Auf der Tafel bleibt ein Rückstand, der jetzt schwarzer Schliech genannt wird und außer Gold nur noch etwas Schwefelkies, Magnet- und Titaneisenstein enthält. Man sucht entweder die ferneren Unreinigkeiten nach dem Trocknen auf mechanischem Wege zu entfernen, oder man schmilzt das Gold aus, oder man unterwirft den schwarzen Schliech der Amalgamation, um das Gold aufzunehmen.

Scheidung des Goldes durch Gebläse. Beim Waschen des Goldsandes mit Wasser findet stets durch das Wegschwemmen wesentlicher Verlust Statt. Dieser soll durch ein von Seymour eingeführtes Verfahren vollständig vermieden werden. Der Apparat besteht aus einem Cylinder, dessen oberer Theil in eine Esse mündet und woran außen ein Blasebalg befestigt ist, der einen starken, aber stoßenden Luftstrom in das Innere leitet. Der obere Theil des Cylinders kann auf kleinen Schienen zur Einsicht verschoben werden. Hinten am Cylinder wird auf einer schiefen Ebene der Goldsand, zerpochtes Erz ꝛc. eingeworfen. Der Cylinder enthält Siebe, die oben grob, unten feiner sind. Auf dem untersten Siebe liegt ein Regulator, eine Substanz, deren specifisches Gewicht zwischen dem specifischen Gewicht des Goldes und des Quarzes liegt, — also Blei. Feinstes Bleischrot wird auf das unterste Sieb gelegt, so daß jedes Schrotkorn ein Löchelchen des Siebes ausfüllt. Wird der Goldsand eingegeben und das Gebläse in Thätigkeit gesetzt, so werden erstens die Theile sich nach den Sieben vertheilen, das Gold, schwerer als das Blei, wird unter dieses durchfallen und sich in einer dort angebrachten Schublade sammeln, indem der Sand nur in einzelnen, leicht nachher mit dem Munde wegzublasenden Körnern durchgeht, während der feinste Staub durch die Luft aus der Esse fortgeblasen wird. Gröbere Quarzstücke werden, nachdem sie durch die Maschine gegangen sind, gepocht und dann von Neuem mit dem Sande eingebracht.

Amalgamation der Golderze. Der größte Theil des Goldes kommt als Goldstaub oder als kleine Blättchen in den Handel, welche dem goldführenden Erdreich einfach durch die beschriebene Verwaschung entzogen sind; durch mehrmalige Wiederholung des Waschens reinigt man das Gold so weit, daß es nur noch geschmolzen und in Barren gegossen zu werden braucht, die dann aber stets mehr oder weniger Silber, Kupfer und gewöhnlich Spuren von Eisen enthalten. Manchmal beendet man die Operation des Waschens aber, um den großen Zeitaufwand und die viele Mühe zu vermeiden, durch Anquicken oder Amalgamation, indem man die concentrirten Schlieche mit Quecksilber mischt, welches sich mit dem edlen Metall verbindet und dieses dem Boden oder der Gangart, mit welcher es vermischt ist, entzieht.

Man kann im Allgemeinen behaupten, daß das Anquicken in allen Fällen vortheilhaft sei. Nach keiner anderen Methode kann die Gesammtmenge des Goldes aus der Gangart gewonnen werden, die Amalgamation ist im Vergleich zu dem Waschverfahren so vortheilhaft, daß man mit erheblichem Nutzen ausgewaschene Rückstände auf diese Weise behandelt hat. Die Nützlichkeit der Amalgamation hängt indessen sehr von den Eigenschaften und dem Gehalt des Erzes ab. Wenn das Gold sich in verhältnißmäßig großer Menge darin findet und in großen Körnern darin vorkommt, so kann man den bei Weitem größten Theil desselben leicht abscheiden und durch bloßes Waschen hinreichend reinigen. Wenn dagegen, wie es häufig vorkommt, das Gold in einer schweren, dichten Gangart in so kleinen Partikelchen eingeschlossen ist, daß diese mit nacktem Auge kaum erkennbar sind, so wird ein großer Theil davon auf den Waschheerden vom Wasser fortgeführt werden, weil ihre außerordentliche Vertheilung das Ablagern verhindert und den Unterschied des specifischen Gewichts, der so wesentlich bei größeren in leichter Erdart eingeschlossenen Körnern ist, aufhebt. Das Anquicken sollte daher namentlich dann geschehen, wenn man das Gold aus dichtem Quarz und ähnlichen Gesteinen auszuziehen hat. Es kann bei sorgfältiger Behandlung mit sehr geringen Kosten ausgeführt werden, da nur ein Minimum des Quecksilbers verloren geht, während der ganze Rest wieder gewonnen wird.

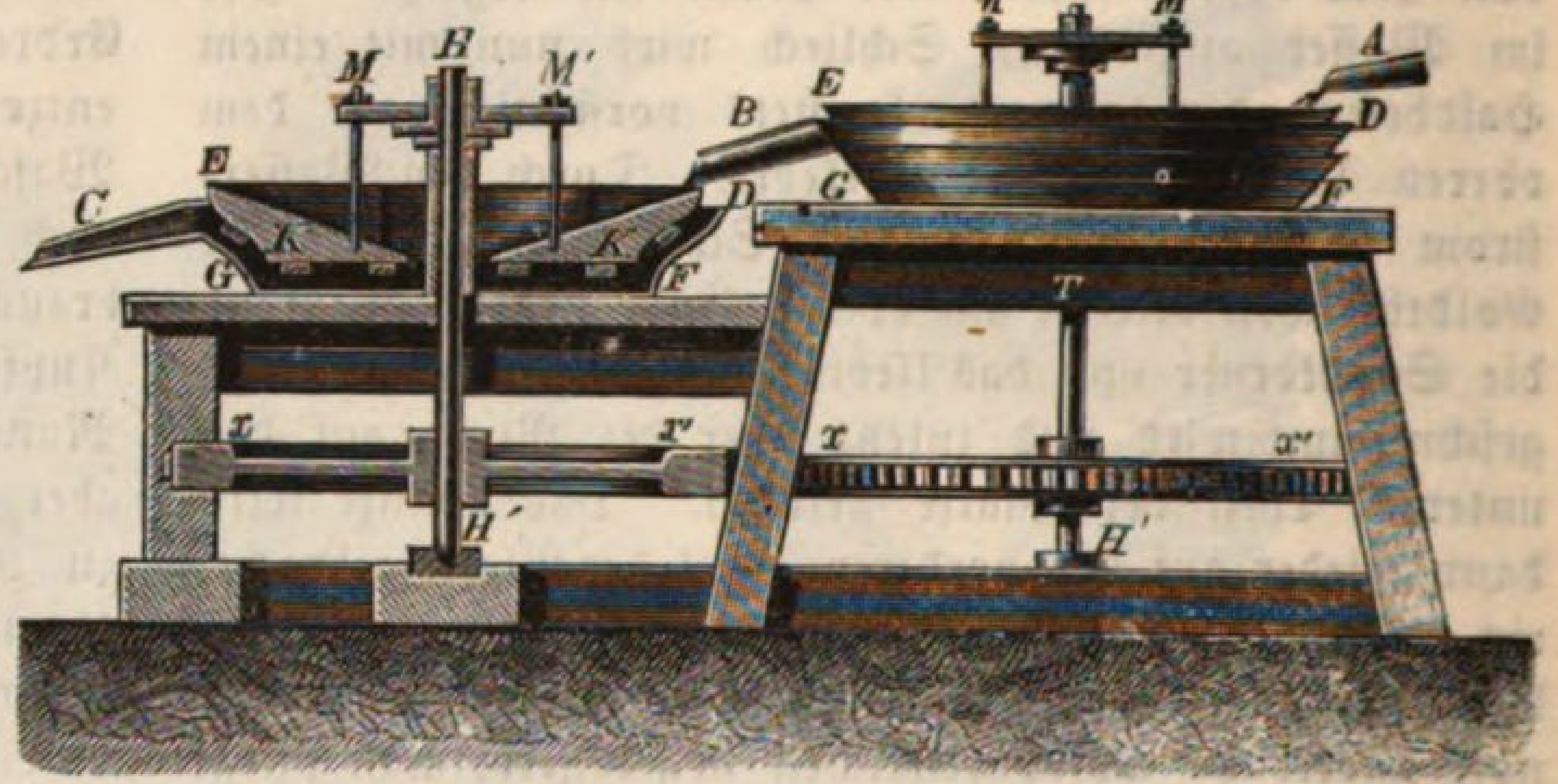
Das Amalgamirverfahren läßt sich außer dem Goldsand auch zur Gewinnung des Goldes aus Kiesen anwenden. So kann man nach Fuchs und Schafhäutl Kiese, welche nach der Münzprobe in 100 Ctnr. 3,7 Lth. Gold enthalten, verarbeiten, indem man sie zunächst röstet und dann ganz fein mahlt. Das Mehl wird mit 3 Proc. Kochsalz, welches in Wasser gelöst ist, vermischt und dann im Ofen ganz langsam so weit erhitzt, bis ein hineingesteckter Holzspan anfängt zu verkohlen. Durch die Einwirkung des im Kiese noch enthaltenen schwefelsauren Eisenoxyds wird dabei das Kochsalz zersetzt und

Chlor frei gemacht. Das Chlor verbindet sich mit dem Golde (und dem etwa vorhandenen Silber) und bildet Goldchlorid (und Chlorsilber). Bringt man dann die Erzmasse mit Quecksilber und Wasser zusammen, so werden die Chloride des Goldes und Silbers unter Bildung von Quecksilberchlorür zersetzt und reducirt. Gold und Silber lösen sich im Quecksilber und können dann nach der Verwaschung des Schlammes als Amalgam gewonnen werden.

Eines der einfachsten und auch wohl rohesten Verfahren der Amalgamation wird von W. B. Adams beschrieben, wie er sie auf einer Tour sah, welche er, um sich zu unterrichten, mit einem südamerikanischen Cateador oder Goldjäger machte. Nachdem die Reisenden die äußerste Grenze der Vegetation überschritten und eine enge Schlucht zwischen hohen Bergreihen betreten hatten, fing der Cateador an, die Steine, über welche sie schritten, genau zu beobachten; die Felstrümmer wurden immer reichlicher, je weiter sie vorschritten, bis zuletzt ihr Auge nur noch Thonschiefermassen wahrnahm. Am zweiten Tage, in einer anderen Schlucht, nahm er einen Stein auf, den er mit Aufmerksamkeit betrachtete, und ging darauf weiter. Etwa um Mittag machten die Reisenden Halt, der Goldjäger fand zwischen einer großen Anzahl anderer Steine ein Stück Quarz, zerstampfte es auf einem Felsblock, schüttete das Pulver in ein Horn, wusch es darin mit Wasser und konnte nach kurzer Zeit ein Stückchen glänzendes Gold in dem schwarzen Horn zeigen. Mit dem Resultat der Untersuchung zufrieden, setzte er die Wanderung fort, um die Ader zu suchen, aus der dieses Stück stammte, und fand sie bald in einem Granitfelsen. Er schlug einige Stücke davon ab, verwahrte sie in seinem Reisesacke und bezeichnete den Platz durch Aufhäufung einiger Steine. In einem benachbarten Dorfe zeigte er seinen Fund dem Besitzer eines Amalgamirwerkes und verkaufte ihm die Entdeckung der Ader für 25 Dollars. Die Amalgamirvorrichtung bestand aus einem verticalen Steine, der in einem runden steinernen Troge rotirte. In wallnußgroße Stücke zerbrochener Quarz wurde mit einigen Pfunden Quecksilber in den Trog geworfen und ein feiner Wasserstrahl hineingeleitet. An einer bestimmten Stelle des Troges floß das Wasser ab, die feinsten Quarztheilchen mit sich nehmend. Einen Fuß unter der Abflußöffnung hing ein Sack von Ziegenleder, der etwas Quecksilber enthielt, in diesen gelangte das Wasser zuerst, von dort strömte es in einen zweiten, dritten, vierten Sack, so lange noch ein Gefälle zu erreichen war. Nach mehreren Stunden wurde die Mühle außer Gang gesetzt, alles Quecksilber in einen langen leinenen Schlauch gefüllt und darin so lange gepreßt, bis alles flüssige Quecksilber abgetropft war und nur Goldamalgam darin zurückblieb. Das letztere wurde auf eine stark glühende Eisenplatte gelegt, die auf einem in Wasser stehenden Ziegelstein ruhte, und das Ganze so mit einem thönernen Hafen überdeckt, daß das untere Ende desselben in das Wasser tauchte, wodurch ein luftdichter Verschluß gebildet wurde. Das Quecksilber wurde durch die Hitze der glühenden Platte verflüchtigt und die Dämpfe desselben an den Wänden des Hafens und in dem Wasser condensirt, während das Gold auf der Eisenplatte zurückblieb.

Die in den meisten Amalgamirwerken eingeführte Mühle ist in Fig. 811 dargestellt, und zwar an der

Fig. 811.



einen Seite der Zeichnung in vorderer Ansicht, an der anderen Seite im Durchschnitt. Dieselbe besteht aus einem gußeisernen Behälter $DEGF$, in welchem ein hölzerner Rührer KK beweglich ist. Dieser hat dieselbe Form wie der äußere Behälter und steht nur ungefähr 1 Zoll von diesem ab; die untere Seite des Rührers ist mit stumpfen eisernen Messern besetzt, die fast den Boden berühren und so den goldhaltigen Schlamm immer mit dem Quecksilber vermischen. Der Rührer ist durch zwei eiserne Arme MM' mit einer stehenden Welle HH', die durch eine in den äußeren Behälter eingegossene Stopfbüchse geht, verbunden. Auf der Welle ist das Zahnrad xx' aufgekeilt und in dieses greifen andere Räder, welche durch Wasser- oder Dampfkraft getrieben werden, ein und setzen den Mechanismus in Bewegung. Das zu amalgamirende Material, welches entweder schon auf Heerden verwaschener Schliech oder das feingepochte Erz ist, fließt, nachdem es sorgfältig in Wasser aufgerührt ist, durch die Röhre A über den inneren conischen Theil des Rührers in die erste Mühle, kommt mit dem am Boden derselben befindlichen Quecksilber zusammen, wodurch der größte Theil des Goldes zurückgehalten wird. Ein Theil des Goldes entzieht sich gewöhnlich der Amalgamation; um diesen zu gewinnen, leitet man den Schlamm durch die Röhre B in eine zweite Mühle und von dort in eine dritte und vierte. Sobald man bemerkt, daß das Quecksilber der ersten Mühle hinreichend mit Gold gesättigt ist, läßt man den Apparat stehen, entfernt den Amalgam aus der ersten Mühle, bringt das Quecksilber der zweiten in die erste, das der dritten in die zweite, das der vierten in die dritte und schüttet frisches Quecksilber in die vierte Mühle. Auf diese Weise reichert man den Amalgam möglichst mit Gold an und ist doch sicher, alles Gold zu gewinnen, da in der zweiten, dritten und vierten Mühle sich stets eine große Menge unverbundenes Quecksilber befindet, welches das Gold mit Begierde aufnimmt.

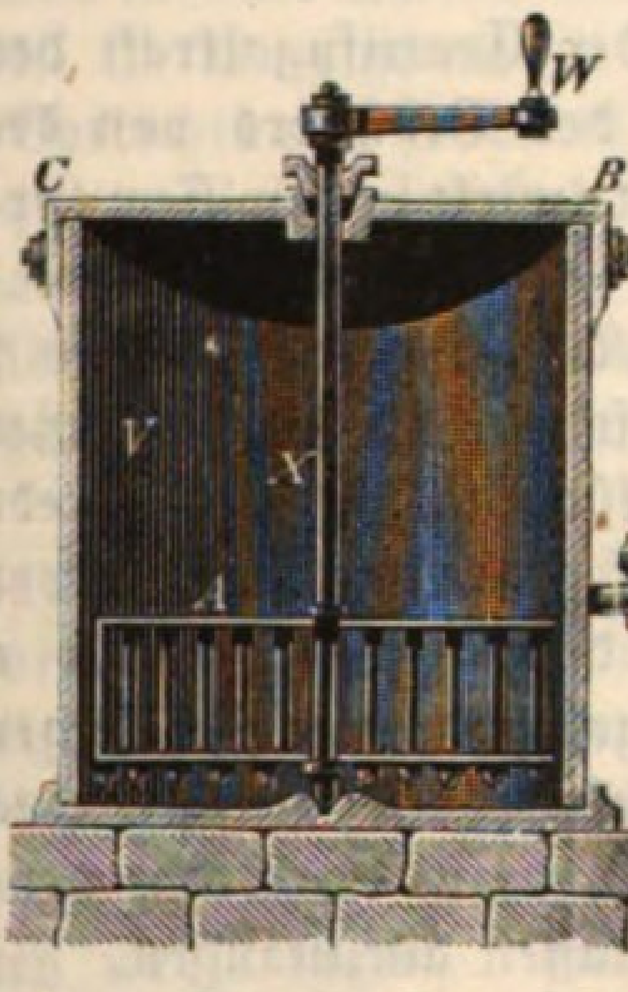
Die Quantität des zu verwendenden Quecksilbers muß sich ganz nach der Beschaffenheit der Erze richten.

Bei sehr leichten Erzen muß eine verhältnißmäßig große Menge Quecksilber in die Mühlen kommen, damit eine hinreichende Berührung zwischen dem Golde und dem Quecksilber stattfinden kann, während bei schwereren Erzen verhältnißmäßig weniger Quecksilber erforderlich ist. Reiche Schlieche und sehr goldhaltende Gesteine sättigen das Quecksilber rasch, die Mühlen dürfen daher nicht lange im Gang erhalten werden. Das sicherste Merkmal, daß das Quecksilber schon zu viel Gold aufgenommen hat, hat man daran, wenn sich ein dunkelgrauer Schaum auf der Oberfläche bildet. Sobald man diesen bemerkt, muß man sofort das Quecksilber durch anderes ersetzen, weil man sonst einen bedeutenden Verlust sowohl an Gold als an Quecksilber hat, da dieser Schaum leicht vom Wasser fortgerissen wird. Auch die Quantität des Wassers ist sehr zu beachten, da das Quecksilber, sobald zu wenig Wasser zugegen ist und der Brei eine zu starke Consistenz annimmt, sich nicht mehr von dem Erze sondern kann und mit diesem fortgeführt wird. Ist dagegen die Quantität des Wassers zu groß und der Strom zu heftig, so kann ein Theil des Goldes mit abgeschlämmt werden.

Aus armen Erzen kann durch Anquicken achtmal so viel Gold gewonnen werden, als durch bloßes Verwaschen. Man muß aber dabei doch den Gehalt der Erze in Betracht ziehen, da beim Amalgamiren, selbst beim sorgfältigsten Betrieb auf je 1000 Ctnr. Erz 1 bis $1\frac{1}{2}$ Pfund Quecksilber verloren gehen, die häufig den Mehrgewinn an Gold nicht decken. Bei armen Erzen thut man daher am besten, sie erst auf Plannenheerden zu verwaschen und nur die concentrirten Schlieche zu amalgamiren.

Ein anderer sehr einfacher Amalgamirapparat ist in Fig. 812 dargestellt. Er besteht aus einem eisernen

Fig. 812.



Cylinder *V*, in dem sich ein schaufelradförmiger Rührer *A* befindet, der an der stehenden Welle *X* befestigt ist und durch die Kurbel *W* bewegt wird. In dem Deckel, der an der einen Seite eine weite Oeffnung zum Einbringen der Pochtrübe und des Quecksilbers hat, ist eine Stopfbüchse angebracht, durch die die Welle *X* gehalten wird. Nachdem eine hinreichende Menge Quecksilber in den Apparat gebracht ist, läßt man das in Wasser vertheilte Pochmehl einfließen und setzt das Rührwerk in Bewegung. Nach einiger Zeit hat sich das Quecksilber des Goldes bemächtigt, man öffnet dann den Hahn *S*, läßt den Schlamm ablaufen, füllt den Cylinder von Neuem und so fort, bis das Quecksilber hinreichend gesättigt ist, dann hebt man den Rührer heraus, entfernt den Amalgam und beginnt die Arbeit von Neuem.

Ein Apparat, in welchem das Erz gleichzeitig gepulvert und amalgamirt wird, wurde von Berdan in Newyork construirt. Er besteht in einem gußeisernen flachen runden Gefäß mit ebenem Boden und runden Seitenwänden, welches in schiefer Lage aufgestellt ist und durch starke unter dem Boden befindliche Räder in Drehung versetzt wird. In dem Gefäß liegt eine schwere eiserne Kugel, die, sobald der Apparat in Rotation versetzt wird, sich in der entgegengesetzten Richtung dreht und stets danach strebt, an den tiefst gelegenen Theil zu gelangen. Die Quarzstücke und das Quecksilber werden in den Behälter gebracht, ein Strom Wasser hineingeleitet und die Maschinerie in Thätigkeit versetzt. Durch das Gewicht der Kugel werden die steinigen Massen zerdrückt und dabei in stetem Contact mit dem Quecksilber erhalten, wodurch die Aufnahme des Goldes sehr befördert und rasch vollendet wird; das Wasser führt das leichte Pulver fort und läßt den Amalgam zurück. Ein großer Nachtheil ist sicherlich mit der Anwendung dieses Apparats verbunden, nämlich die groben Quarzstücke bieten der schweren Kugel ein Hinderniß, die Kugel wird dadurch gehoben und fällt einen Augenblick darauf wieder mit ihrem ganzen Gewicht auf den Boden des Apparats, wodurch jedenfalls Unregelmäßigkeiten im Gange und leichtes Zerbrechen der Maschinerie herbeigeführt werden muß; zur Zerkleinerung eines sehr weichen Gesteins mag der Apparat sich indessen eignen.

Eine Modification dieses Apparats, die sich aber in manchen Punkten wesentlich von dem Vorhergehenden unterscheidet, namentlich dadurch, daß das zu pulvernde und zu amalgamirende Erz vorher unter einem Pochwerk in höchstens erbsengroße Stückchen zerkleinert wird, wurde von Bellford in London eingeführt. Wir lassen die Beschreibung, wie sie von Dingler's polytechnischem Journal nach einer englischen Zeitschrift gegeben wurde, hier folgen:

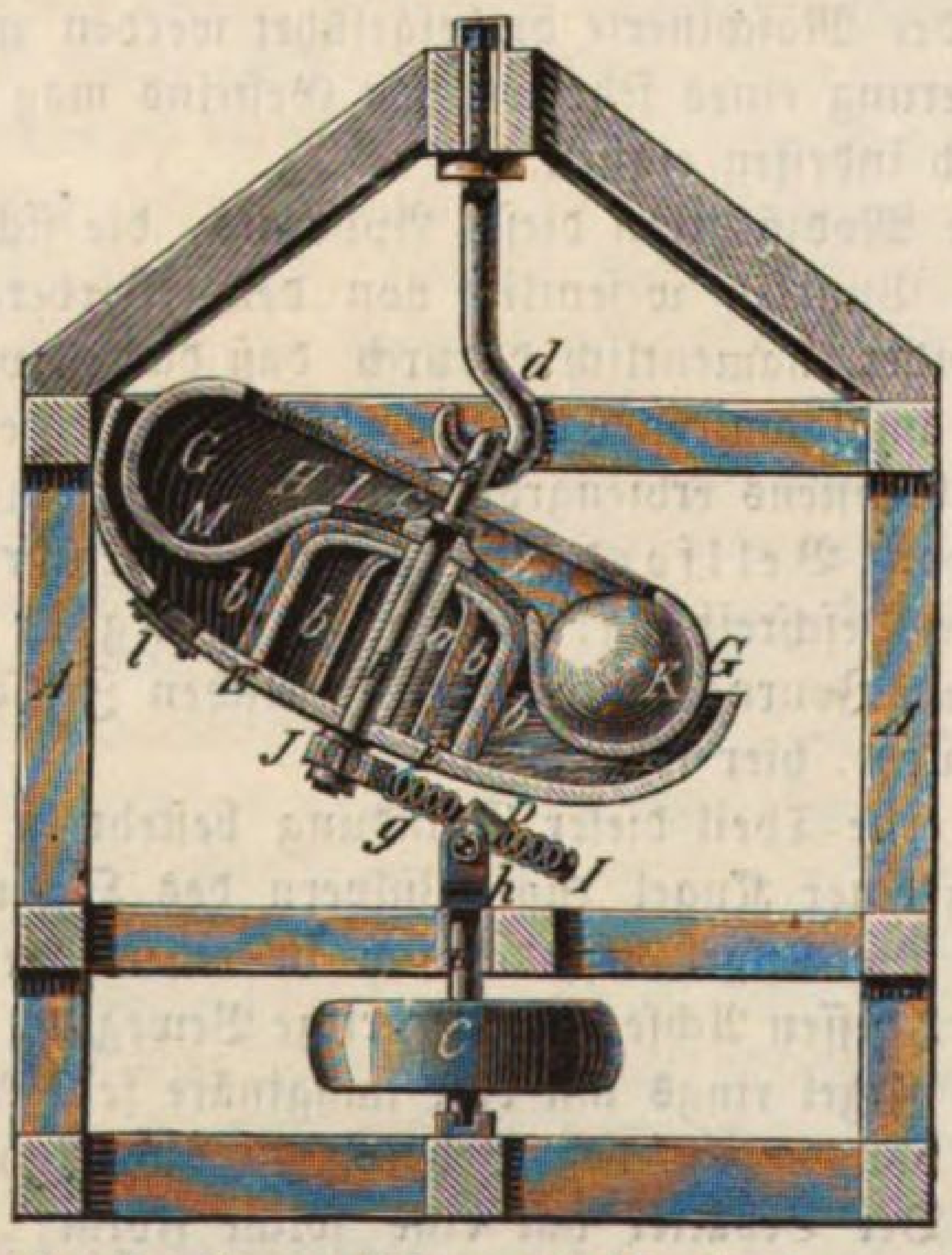
Der erste Theil dieser Erfindung besteht in der Anwendung einer Kugel zum Pulvern des Quarzes oder Erzes. Die Kugel befindet sich in einem kreisrunden Behälter, dessen Achse eine derartige Bewegung hat, daß sie einen Kegel rings um eine imaginäre feste Achse beschreibt, ohne jedoch den Behälter in Rotation zu versetzen. Der Behälter hat eine solche Form, daß sich die Kugel beinahe ganz an seine Seiten anschließt. Da die erwähnte imaginäre Achse vertical steht, so muß der Boden des Behälters sich stets in gleicher Neigung befinden, und da die Lage des Behälters sich beständig ändert, so werden sämmtliche Punkte irgend eines von ihrer Achse beschriebenen Kreises der Reihe nach die untersten Punkte dieses Kreises, indem sich jeder Punkt so bewegt, als befände er sich in einer kreisrunden geneigten Ebene. Die Kugel sinkt vermöge ihrer Schwere stets in die tiefste Stelle des Behälters herab. Da jedoch jeder Punkt in dem Kreise des Behälters, worin die Kugel liegt, zu steigen beginnt, sobald er an der Kugel vorübergegangen ist, so äußert er das Bestreben,

die Kugel mitzunehmen, weshalb die letztere bei ihrem Bestreben, die tiefste Stelle des Behälters zu behaupten, in Rotation gesetzt wird. Die rollende Bewegung der Kugel aber ist es, welche das in dem Behälter befindliche Material zermalmt und zermahlt. Die eigenthümliche Bewegung des Behälters führt den Quarz oder das Erz beständig der wirksamen Stelle der Kugel entgegen und erhält die ganze Masse in fortwährender Bewegung.

Die Erfindung besteht ferner in der Verbindung eines äußeren Behälters mit dem erwähnten Zermahlungsbehälter, welcher sich mit dem letzteren bewegt. Dieser äußere Behälter ist durch eine Oeffnung, welche durch ein Sieb geschützt ist, mit dem anderen Behälter verbunden und enthält Quecksilber zum Amalgamiren des Goldes. Ein constanter Wasserstrahl fließt in den Zermahlungsbehälter und wäscht, durch die Wirkung der Kugel unterstützt, alle zermalmten Theile über das Sieb, durch welches die schwereren Theilchen in die äußere Pfanne herabsinken, wo das Gold mit dem Quecksilber amalgamirt wird, während Quarz und andere fremde Körper durch das Wasser weggewaschen werden. Die Erfindung betrifft endlich noch eine Vorrichtung, um der allzu großen Centrifugalkraft, welche die Kugel durch die Rotation erhält, vorzubeugen.

Fig. 813 stellt die besprochene Maschine im Verticaldurchschnitt dar. *A* ist das Maschinengestell, *B* die

Fig. 813.



verticale Triebwelle, welche mittelst eines um die Rolle *C* geschlagenen Riemens durch irgend eine Triebkraft in Rotation gesetzt wird. *E* ist der gußeiserne runde Amalgamirbehälter, welcher zur Aufnahme der Achse *F* mit einer Art Nabe *a* versehen ist. *G* ist der Zermahlungsbehälter, welcher eine Rinne von kreisförmigem Querschnitt bildet, worin die Kugel rollt. Der in die Höhe stehende Theil *H* des Behälters ruht auf einer Anzahl von Trägern *bb*, welche von dem Boden des Behälters *E* hervorragen, und ist mit einer Nabe *c* versehen, welche genau an die Achse anschließt und auf der Nabe *a* liegt. Beide Behälter sind an einander und an die Achse befestigt. Der in die Höhe stehende Theil *H* des Behälters *G* ist offen, indem die Nabe nur durch radiale Arme mit dem Trog verbunden ist, die Oeffnung ist mit einem Sieb *L* bedeckt.

Das obere Ende der Achse *F* ist mittelst eines Oehres *c* in einen Haken *d* eingehängt und ist an dieser Stelle nach allen Richtungen frei beweglich. Das untere Ende der Achse ist durch eine Kurbel mit der Welle *B* verbunden. Diese Kurbel besteht aus einer Stange, welche rechtwinklig zum Zapfen *J* in einem Loche des Blockes *D* frei verschiebbar ist. Zwischen dem Block *D* und einer Schulter in der Nähe desjenigen Endes der Stange *I*, mit welchem die Achse *F* verbunden ist, befindet sich eine Feder *g*, und eine andere Feder *h* ist zwischen diesem Block und einer Schulter an dem entgegengesetzten Ende der Stange angebracht. Beide Federn wirken von dem Block aus schiebend.

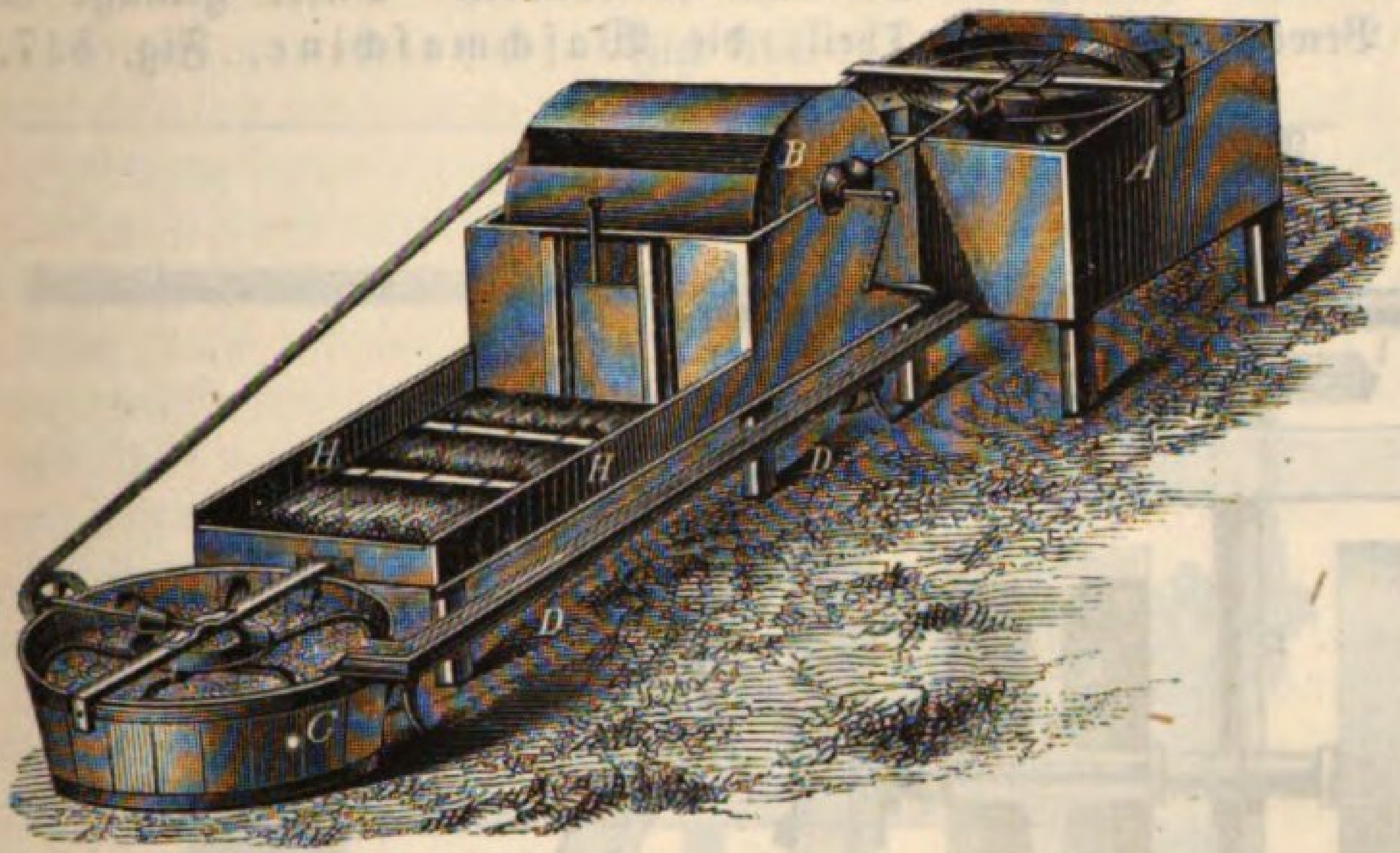
Die Kugel *K* kann aus massivem Gußeisen bestehen oder des bequemeren Transportes wegen hohl gegossen sein; die Höhlung kann dann mit schweren Stoffen ausgefüllt werden.

Die Wirkungsweise der Maschine ist folgende: Der Goldquarz kommt, in kleine Stücke zerschlagen, in geeigneter Quantität in den Behälter *G* und wird daselbst der Einwirkung der Kugel *K* ausgesetzt. Letztere paßt dergestalt an den Canal *M*, daß unter und an den Seiten der Kugel der nöthige Raum zum Zerreiben und Zermahlen bleibt. Der in den Trog *G* fließende Wasserstrahl schwemmt alle fein pulverisirten Theilchen durch das Sieb *L* in den Behälter *E*, worin Quecksilber enthalten ist. In Folge der dem letzteren mitgetheilten eigenthümlichen Bewegung kommt jedes Goldtheilchen mit dem Quecksilber in Berührung und wird mit demselben amalgamirt, während der Quarz durch das beständige Ueberfließen an der unteren Kante des Behälters *E* hinweggewaschen wird. Der Amalgam wird durch eine Klappe oder Thür *l* aus dem Behälter entfernt. Der Centrifugalkraft der Kugel, welche die unterste Seite des Behälters von dem Mittelpunkte zu entfernen strebt, wirkt in gewissem Grade, wenn auch nicht vollkommen, die eigene Schwere der Kugel entgegen, welche die Kurbel zu verlängern strebt, während die Centrifugalkraft das Bestreben äußert, sie zu verkürzen. Die Verkürzung der Kurbel reducirt die Größe der Bewegnng des Behälters, vermindert seine Neigung und wirkt somit der Centrifugalkraft entgegen. Die Federn *g* und *h* gestatten die Verlängerung und Verkürzung der Kurbel, erhalten sie in der geeigneten Länge und dienen zugleich dazu, die Stöße der Maschine beim Anhalten und Anlassen aufzufangen.

Smith's tragbarer Amalgamirapparat — Fig. 814 — besteht aus drei Theilen. Der erste *A* ist dazu bestimmt, Steine, feste Kiesstücke u. dergl. zu zerreiben, es sind zu dem Zweck zwei liegende Scheiben darin angebracht, welche eine exacte Pulverung bewirken. Das Mehl wird zu gleicher Zeit in Wasser aufgerührt und fließt mit diesem durch das Rohr *D* in den Amalgamirapparat *C*. Der zweite Theil *B* dient dazu, alle thonigen und lehmigen Substanzen von den gröberen und härteren Steinen zu trennen. Zu diesem Zweck ist im Innern desselben ein starker Rührapparat angebracht, welcher die mit Wasser vermischte Erde in steter

Agitation erhält und der durch eine Kurbel entweder mit der Hand oder durch Maschinenkraft gedreht wird.

Fig. 814.

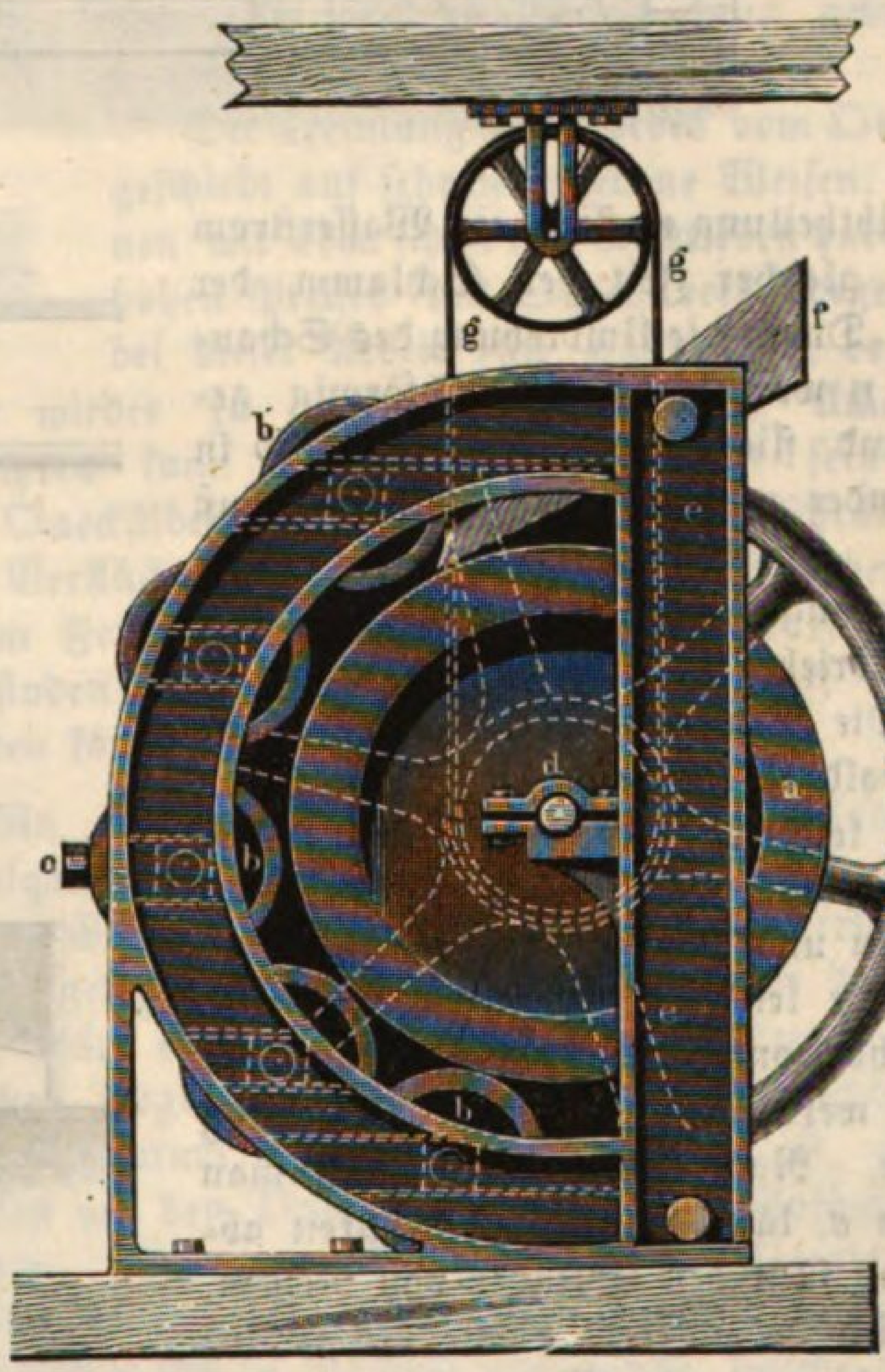


Dieselbe Kurbel setzt die sämmtlichen Theile des Apparats in Bewegung, indem ein Rad auf der Welle des Rührers in ein anderes eingreift, welches durch eine Triebstange und Zahnräder die Mahlscheiben in Umdrehung bringt, und indem an der anderen Seite auf der Welle des Rührers eine Scheibe befestigt ist, die durch Riemen die Bewegung auf den Amalgamirapparat *C* fortpflanzt. Nachdem die Masse in *B* gehörig bearbeitet ist, läßt man die Trommel eine halbe Umdrehung machen, so daß ihre Oeffnung zu unterst kommt, um ihren Inhalt in den unter der Trommel befindlichen Kasten zu entleeren. Aus diesem gelangt alles im Wasser Suspendirte beim Oeffnen des an dem Kasten befindlichen Schiebers über die Rinne *H* in den Amalgamirer *C*, während alle Steine in dem Kasten zurückbleiben, die dann in dem Mahlwerke zerkleinert werden. Der dritte Theil *C*, der eigentliche Amalgamirapparat, enthält eine Vorrichtung, wodurch eine Anzahl von Kugeln von hartem schwerem Holz im Kreise bewegt werden und dadurch das Quecksilber in Motion erhalten und es zu gleicher Zeit immer von Neuem mit dem sich am Boden ablagernden Golde in Berührung bringen.

Endlich wollen wir noch eine Maschine beschreiben, die sich von der Berdan'schen und Bellford'schen wesentlich dadurch unterscheidet, daß mit derselben die Arbeit mehrfach getheilt wird, während die anderen darauf berechnet sind, die ganze Arbeit mit ein oder zwei Apparaten auszuführen. Bei einem großen, in regelmäßigem Gange befindlichen Hüttenbetriebe ist ersteres jedenfalls vorzuziehen, da dadurch weit vollkommneres Wirken jedes einzelnen Theiles herbeigeführt werden kann; in den eigentlichen Goldländern, wo es Jedem um augenblicklichen Gewinn zu thun ist, wo Jeder ein möglichst geringes Capital in sein Unternehmen stecken will, um am folgenden Tage, wenn ihm die Ausbeute an einer Stelle nicht mehr genügt, an eine andere ziehen zu können — da sind gewiß die einfachsten Hülfsmittel am meisten angebracht.

Die Wright'sche Maschine besteht aus vier verschiedenen Theilen, von denen jeder eine eigene Maschine bildet, die durch besondere Kraft in Bewegung gesetzt werden kann; man kann sie auch sämmtlich mit einer starken Dampfmaschine oder Wasserwerk in Verbindung bringen. Der erste Theil, Fig. 815, ist das Quetschwerk. Es besteht aus einer sehr schweren gußeisernen Centralwalze *a*, die zusammen mit einem Schwungrade auf einer Welle befestigt ist und in Lagern *d* ruht. An der dem Schwungrade gegenüberliegenden Seite der Welle ist eine Riemenscheibe angebracht, über welche der Riemen *g* geht und den ganzen Apparat treibt. Neben der Centralwalze liegen fünf kleinere Walzen *bb*, die durch Stellschrauben *c* der großen Walze mehr oder weniger genähert werden können. Die erste Walze ist so weit gestellt, daß sie nur die gröbsten Stücke des durch den Rumpf *f* zugeführten Erzes zerdrückt; die zweite befindet sich schon näher bei der Centralwalze, sie wird daher Erzstücke, welche die erste passirt haben, zerkleinern; der Zwischenraum zwischen der dritten Walze und der Centralwalze ist noch geringer; bei der vierten

Fig. 815.



nimmt er wieder ab und die fünfte berührt beinahe die Centralwalze. Die Zerkleinerung findet daher sehr allmälig Statt und kann so weit getrieben werden, daß das Quetschmehl als ziemlich feines Schrot den Apparat verläßt. Am unteren Theile des Apparats ist ein Kasten zur Aufnahme des Mehles angebracht, von wo es in den zweiten Theil der Maschine, Fig. 816, gelangt. Dieser ist die Mühle, welche bezweckt, die Producte des Quetschwerkes in einen unfühlbar zarten Schlamm zu verwandeln. Sie besteht aus zwei gußeisernen Walzen *h*, deren jede 100 Ctnr. wiegt und

die um eine horizontale Achse beweglich sind. Der untere Theil *j* ist eine starke, mit aufrecht stehendem Rande versehene Platte, an die, um ihr mehr Stärke zu verleihen, mehrere Rippen angegossen sind; sie ist an einer verticalen Welle *k* befestigt und diese dreht sich in einer unter der Platte befindlichen Büchse, sobald ihr Bewegung durch die Räder *ll* ertheilt wird. Das Quetschmehl wird auf die Platte geworfen, dort mit Wasser vermischt und wird durch die Reibung der Walzen bald in einen ziemlich dickflüssigen, aber vollkommen homogenen Schlamm verwandelt. Dieser gelangt in den dritten Theil, die Waschmaschine, Fig. 817.

Fig. 816.

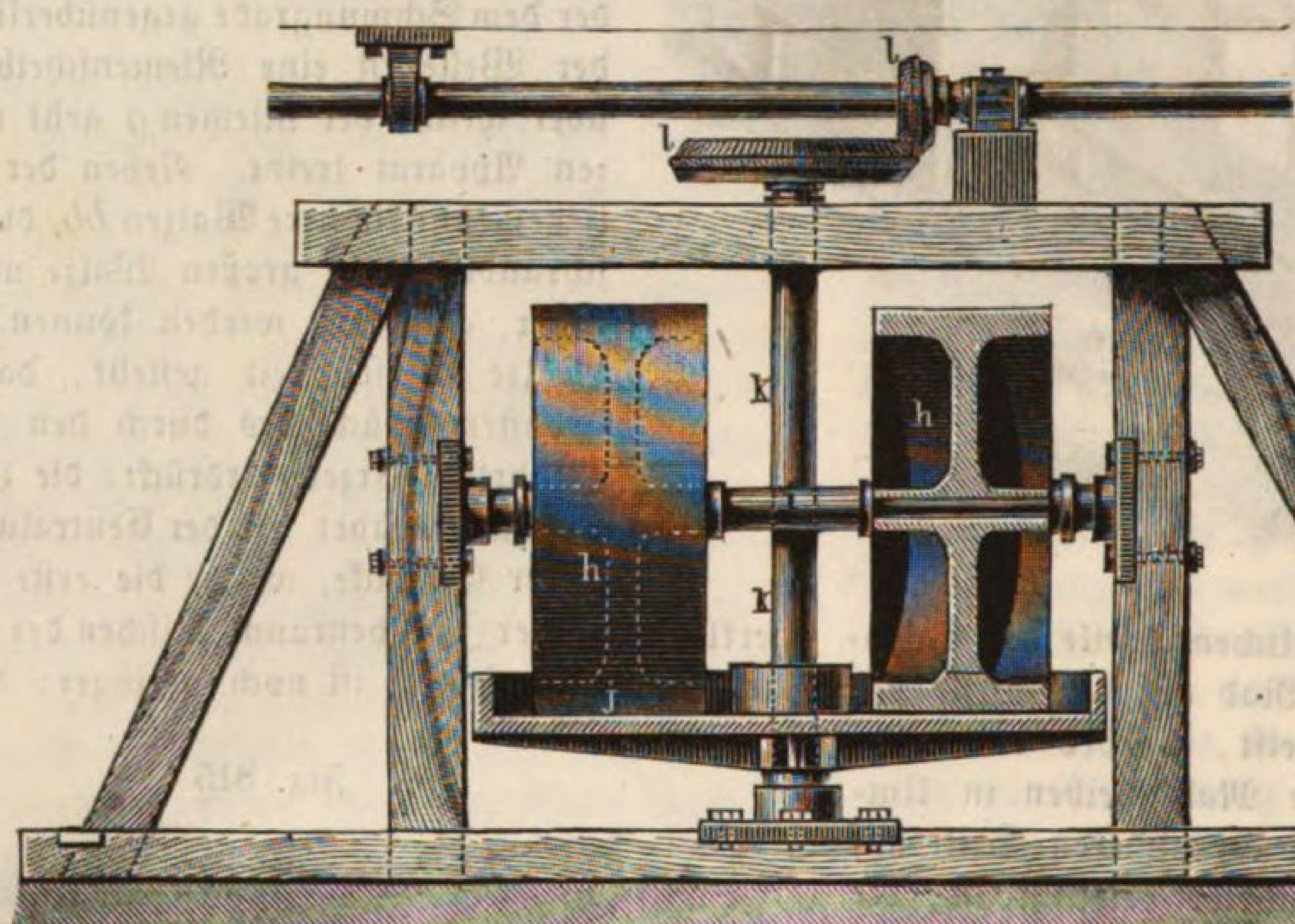
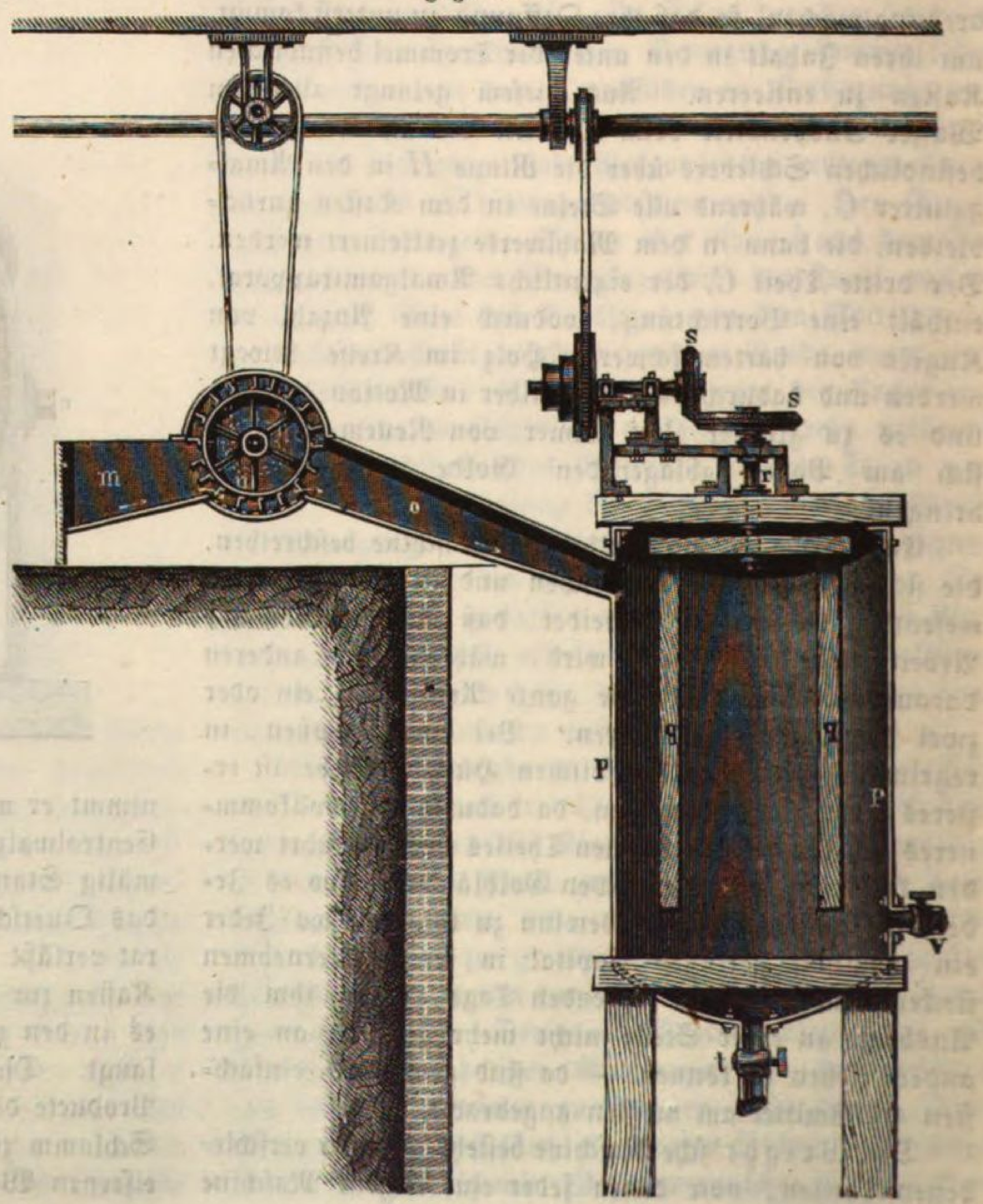


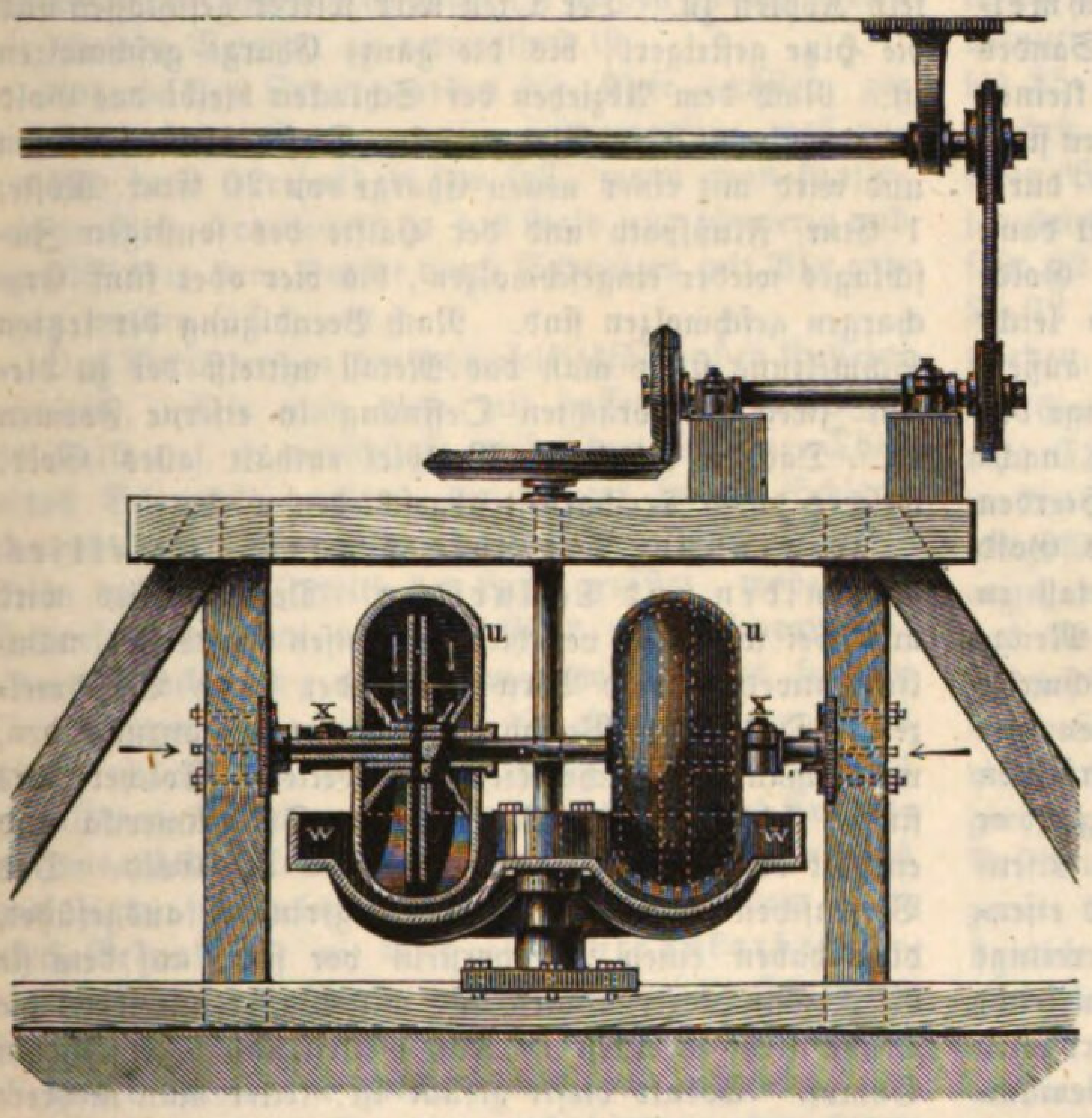
Fig. 817.



In die Abtheilung *m* fließt ein Wasserstrom und zu gleicher Zeit der Schlamm der Mühle. Durch die Umdrehung des Schaufelrades *n* werden beide gleichförmig gemischt und fließen durch die Rinne *o* in den Cylinder *p*, der 12 Fuß hoch und 7 Fuß weit ist. In demselben ist ein Rührapparat *q* angebracht, der durch die Welle *r* und die Triebräder *s* in Rotation versetzt wird. Die Bewegung der flüssigen Masse bewirkt bald eine Scheidung der schwereren von den leichteren Theilen, indem erstere mehr dem Mittelpunkt zu gelangen, hier herabsinken und sich am Boden ablagern, während die leichteren Theile in die Richtung der horizontalen Wände des Cylinders getrieben werden und in steter Bewegung verharren. Nach einiger Zeit öffnet man den Hahn *v*, läßt die trübe Flüssigkeit ablaufen und füllt den Cylinder von Neuem. Sobald sich im unteren Theile des Cylinders eine hinreichende Menge des concentrirten Schliechs angesammelt hat, öffnet man, nachdem die darüber stehende Flüssigkeit abgelassen ist, den Hahn *t* und bringt den reichen Schliech in den vierten Theil der Maschine, den Amalgamirapparat, Fig. 818. Dieser hat eine ganz ähnliche Einrichtung wie die Mühle, nur sind die Walzen an ihrer Peripherie convex gebogen und drehen sich in concaven Vertiefungen der Platte, welche selbst durch eine verticale Welle in Rotation gesetzt wird. Auf

die Platte wird der Schlich und das Quecksilber gegeben und letzteres verbindet sich rasch mit dem Golde zu Amalgam. Um das Anquicken zu befördern, sind die Walzen an den Seiten geschlossen

Fig. 818.



und durch Scheidewände in je vier Abtheilungen getheilt, wie an einer derselben gezeigt ist; der Zweck dieser Einrichtung ist, eine Erwärmung der Walzen und durch diese eine Erwärmung des auf der Platte befindlichen Materials zu bewirken. Es geschieht, indem durch die hohle Welle *x* Hochdruckdämpfe in die Abtheilungen der Walzen *u* geleitet werden. Diese circuliren in den vier Räumen und treten theils zu Wasser verdichtet an der entgegengesetzten Seite der Walze wieder aus. Der Amalgam kann leicht von dem Erzrückstande durch Waschen getrennt werden.

In Sardinien werden die goldführenden Quarze mit der Hand möglichst von der Gangart geschieden und darauf zwischen Gneismühlen zerkleinert. Die Amalgamirmühlen bestehen aus zwei Mühlsteinen von dichtem Quarz von 2½ Fuß Durchmesser, der untere Stein ist fest, der obere beweglich, das Ganze ist mit einem hölzernen Bottich eingeschlossen, der nahe 5 Eimer Wasser faßt. Man bringt auf einmal 10 bis 15 Pfd. zerkleintes Material in die Mühle, wo dasselbe mit dem Quecksilber in Berührung kommt. Alle Stunden wird die Mühle besetzt, ohne ihre Bewegung zu hemmen. Durch den Boden des Fasses läßt man das Wasser mit dem Erzpulver ausfließen, während der Amalgam darin bleibt. Dann fügt man frisches Wasser zu und die Operation beginnt von Neuem, bis der Amalgam mit Gold gesättigt ist. Jede Mühle erhält 8 Unzen Quecksilber und nur bei sehr reichen Erzen wird der Amalgam mehr als ein Mal in der Woche herausgenommen.

Das auf eine dieser Weisen gewonnene goldhaltige Quecksilber, welches wir bisher stets der Kürze halber Amalgam genannt haben, besteht aus zwei Theilen, einem festen, krystallinischen, an Gold sehr reichen, dem eigentlichen Amalgam, und einem flüssigen, welcher aus Quecksilber besteht, welches nur wenig Gold in Lösung enthält. Beide werden von einander getrennt, um den goldreichen Theil auf Gold zu verarbeiten und um den goldarmen wieder mit frischem Quecksilber zusammen zur Ausziehung des Goldes aus den Erzen zu benutzen. Die Trennung geschieht, indem man die flüssige Masse in Beutel von weichem Leder oder festem Zeug bringt und sie darin einem starken Druck unterwirft. Es ist vortheilhaft, vor dem Auspressen das Metall vollkommen zu trocknen und Leder und Zeug ebenfalls in trocknem Zustande anzuwenden, da dadurch die Scheidung vollständiger bewirkt wird. Das flüssige Quecksilber dringt durch die Poren des Leders und des Zeugs, während der feste Goldamalgam zurückbleibt. Der letztere wird durch Ausglühen von dem Quecksilber befreit, das Gold braucht dann nur noch eingeschmolzen zu werden, um in den Handel oder zur weiteren Verarbeitung gebracht zu werden.

Die Trennung des Goldes vom Quecksilber geschieht auf sehr verschiedene Weisen, von denen wir oben schon eine beschrieben haben. Des hohen Preises des Quecksilbers wegen ist es bei dieser Arbeit eine Hauptsache, beide Metalle wieder zu gewinnen; das ganze Amalgamirverfahren kann nur dann vortheilhaft sein, wenn der Quecksilberverlust auf ein Minimum beschränkt wird. Die Verflüchtigung des Quecksilbers wird daher nie in freiem Feuer, sondern stets in geschlossenen Gefäßen stattfinden, in denen die Quecksilberdämpfe verdichtet werden können.

Ein sehr einfacher Apparat zur Destillation des Amalgams besteht in einem mit Wasser fast ganz gefüllten Gefäß, auf welches eine durchlöcherte eiserne Platte gelegt wird. Auf diese bringt man den Amalgam, stülpt einen Tiegel darüber, verschmiert die Fugen zwischen Tiegel und Platte mit Thon und schichtet, nachdem das Lutum vollkommen ausgetrocknet ist, glühende Kohlen um den Tiegel, um diesen zum Rothglühen zu erhitzen. Die von den Wänden des Tiegels ausgestrahlte Wärme erhitzt den Amalgam so weit, daß das Quecksilber sich in Dämpfe verwandelt, welche durch die Löcher der Platte dringen und in dem darunter befindlichen Wasser verdichtet werden. Das Gold wird dabei um so vollständiger vom Quecksilber befreit, je intensiver die Hitze des Tiegels war.

An anderen Orten bedient man sich einer cylindrischen Retorte von Schmiedeeisen zur Destillation. Der vordere Deckel der Retorte ist abnehmbar und mit einem abwärts gebogenen Rohr versehen, durch welches die Quecksilberdämpfe in einen mit Wasser gefüllten Behälter geleitet werden. Nach dem Füllen der Retorte und der Befestigung des Deckels legt man sie in einen

Ofen und erhitzt sie darin so lange, bis keine Quecksilberdämpfe mehr entweichen.

Auf andere Destillationsvorrichtungen, namentlich den Glockenofen, werden wir später beim Silber, wo der Amalgamationsproceß nochmals besprochen werden wird, zurückkommen.

Gewinnung des Goldes durch Verschmelzen des Sandes. Beim Verwaschen des Sandes muß stets ein Verlust an Gold eintreten, da alle kleinen Körner, welche in festen Steinmassen eingeschlossen sind, mit fortgewaschen werden; dieser Verlust wird durch sorgfältige Zerkleinerung verringert, dadurch tritt dann aber auch wieder der Uebelstand ein, daß die Goldtheilchen selbst zu sehr zerkleinert werden und so leicht mit in die Trübe gelangen. Es erscheint daher außerordentlich vortheilhaft, entweder die ganze Menge des Goldsandes oder doch den größten Theil desselben, nachdem nur die leichtesten Theile durch Waschen auf Heerden abgesondert sind, in Fluß zu bringen und das Gold der geschmolzenen Masse durch ein anderes Metall zu entziehen, welches die verhältnißmäßig geringe Menge des edlen Metalls aus dem großen Volum der Schmelze aufnimmt und sich nachher in Folge seines hohen Gewichts am Boden ablagert. Ein solches Verfahren wurde von einem Russen Anossow vorgeschlagen; er bringt den sibirischen Goldsand mit Kalk und Eisenoxyd, oder auch ohne letzteres, wenn der Sand eisenführend ist, in einen Hohofen. Die Kieselsäure vereinigt sich dabei mit den vorhandenen Basen zu einer leicht schmelzbaren Schlacke, während das Eisen reducirt wird und im regulinischen Zustande sich des Goldes bemächtigt und sich mit demselben unter der Schlacke ablagert. Das güldische Roheisen soll in Schwefelsäure gelöst und auf Vitriol verarbeitet werden, wobei das Gold als ein schwarzes, in der Säure unlösliches Pulver zurückbleibt. Die Lösung des Eisens in Schwefelsäure verursacht bedeutende Kosten, die durch die Vitriolgewinnung wohl nicht gedeckt werden, da dieses Salz einen zu geringen Werth hat, um den Transport von Sibirien bis zu einem Marktorte tragen zu können. Es dürfte daher vortheilhafter sein, das Roheisen mit Blei oder bleiischen Zuschlägen wieder zu verschmelzen, wodurch der Goldgehalt auf dieses Metall übertragen wird, von dem es dann leicht wieder getrennt werden kann. Anossow erhielt beim Verschmelzen des Sandes im Hohofen 28, im Kupfererzschmelzofen sogar 87 Mal mehr Gold, als durch das Verwaschen auf Heerden erlangt werden kann. Die Ausführung dieser Arbeit im Großen muß indessen bedeutende, noch nicht überwundene Schwierigkeiten haben, denn bis jetzt ist sein Verfahren trotz der hohen Ausbeute noch nirgends ausgeführt worden.

Ein ähnliches Verfahren wird von Loc angewendet, um das Gold aus den beim Waschen und Amalgamiren verbleibenden Rückständen zu gewinnen. Dieselben sollen häufig Gold in Verbindung mit Schwefel und anderen Substanzen enthalten. Die Erze werden durch Pochen in Körner von nicht mehr als $^1/_4$ Zoll Durchmesser verwandelt. Diese werden in einem großen Röstofen unter vollem Zutritt der Luft und häufigem Umrühren geröstet, wobei man zuletzt Wasserdampf in den Ofen einströmen läßt. Die Röstung währt 6 Stunden. 20 Ctnr. der gerösteten Erze bringt man mit 1 Ctnr. gepochtem Flußspath in einen Flammofen und erhitzt, bis die Charge in Fluß geräth, alsdann setzt man 1 Ctnr. Blei, Glätte oder Schwefelblei, ferner $^1/_2$ Ctnr. Eisenschlacken und 22 Pfd Braunstein nebst einigen Schaufeln Kohlen zu. Der Ofen wird wieder geschlossen und die Hitze gesteigert, bis die ganze Charge geschmolzen ist. Nach dem Abziehen der Schlacken bleibt das Gold mit dem reducirten Blei zurück. Dieses bleibt im Ofen und wird mit einer neuen Charge von 20 Ctnr. Röste, 1 Ctnr. Flußspath und der Hälfte des sonstigen Zuschlages wieder eingeschmolzen, bis vier oder fünf Erzchargen geschmolzen sind. Nach Beendigung der letzten Schmelzung sticht man das Metall mittelst der zu diesem Zweck angebrachten Oeffnung in eiserne Formen ab. Das so erhaltene Werkblei enthält alles Gold, welches durch Treibarbeit abgeschieden wird.

Gewinnung des Goldes aus Schwefelkies, Arseniden und Telluriden. Der Goldkies wird auf zwei wesentlich verschiedene Weisen verarbeitet, nämlich entweder durch Verwaschen oder durch Verschmelzen. Das erstere Verfahren ist namentlich anzuwenden, wenn man sehr reiche Kiese verarbeitet. Solcher Kies findet sich z. B. bei Marmato in Süd-Amerika und enthält dort in 5000 Th. 1 bis 13 Th. Gold. Das Verwaschen wird dort durch Negerinnen ausgeführt, diese haben einen Porphyrstein vor sich, auf dem sie die Kiesstücke zerschlagen und mit Wasser anreiben; die Trübe fließt in einen 10 Fuß weiten und 6 Fuß tiefen Sumpf. Sobald dieser gefüllt ist, leitet man mehrere Wochen lang Wasser hindurch, rührt das Erz dabei häufig auf, schlämmt dadurch den feinsten Theil des Kieses und die Gesammtmenge der erdigen Beimengungen ab. Diese Behandlung mit Wasser setzt man so lange fort, bis dasselbe beinahe klar abfließt; der Kies wird darauf aus dem Teich genommen und auf der Batea verwaschen. Diese Arbeit wird ausgeführt, indem die Negerinnen die Batea unter den Spiegel eines fließenden Wassers bringen, welches sich in Sammelteiche ergießt, der Kies wird auf die oben schon beschriebene Manier verwaschen, das Gold bleibt in der Batea zurück. Der Kies ist aber dadurch nicht von seinem Goldgehalt vollständig zu befreien. Er wird daher wieder gesammelt und noch zweimal von Neuem zerrieben und wieder gewaschen. Nachdem dieses geschehen ist, stürzt man ihn auf Halden und läßt diese viele Monate lang an der Luft liegen, um eine Verwitterung des Kieses herbeizuführen, und verwäscht dann zum vierten Male, wobei man aus dem durch Vitriolescirung gelockerten Erze noch eine nicht unbeträchtliche Menge Gold gewinnt. Endlich nach dieser viermaligen Behandlung überläßt man den Schlamm an freie Neger, die dennoch bei einer fünften Verwaschung ihre Rechnung finden.

Boussingault, welcher diesen Proceß an Ort und Stelle studirte, schlug vor, die Kiese vor der Verwaschung entweder an der Luft verwittern zu lassen, oder noch besser, sie in Halden oder Flammöfen zu rösten, um das dichte Schwefeleisen in leichtes Eisenoxyd zu verwandeln, welches, nachdem es auf Mühlen in ein feines Pulver verwandelt ist, leicht und voll-

ständig verwaschen werden kann. Dieser Vorschlag verdient um so mehr Beachtung, da die Röstung der Kiese fast ohne alle Kosten ausgeführt werden kann, indem sie, sobald sie einmal in Brand gesetzt sind, bei continuirlichem Betriebe ohne alles Brennmaterial entschwefelt werden können, und da sich der Schwefel leicht in Schwefelsäure überführen läßt, die an den meisten Orten mit großem Vortheil zu verwerthen ist.

An manchen Orten werden die Kiese geröstet, gewaschen und der Amalgamation unterworfen, was namentlich dann vortheilhaft sein soll, wenn man kupferhaltige Kiese verarbeitet, da das Gold nur schwierig und unvollständig dem Kupfer durch Schmelzen mit Blei entzogen werden soll.

Das Verschmelzen der schwefelkiesführenden Gesteine geschieht, indem man diese mit passenden Zuschlägen als Kalk u. s. w. verschlackt, wobei der Kies einen Theil seines Schwefels verliert, der Quarz in die Schlacke übergeht und ein goldhaltiger Stein fällt. Dieser Stein wird bei Zutritt der Luft geröstet, wobei der Schwefel verbrennt und das Gold mit Eisenoxyd gemengt zurückbleibt, welches man wieder mit frischen Quantitäten Kies mischt und so einen zweiten Stein erhält, welcher die ganze Menge des in beiden Partien enthaltenen Goldes aufgenommen hat. Dieses Concentrationsarbeiten kann so lange fortgesetzt werden, bis man einen sehr reichen Stein erhalten hat, dem dann durch Behandlung mit Blei — Eintränkarbeit — das Gold entzogen wird. Das Blei verhält sich in der Hitze ebensowie das Quecksilber in der Kälte zum Golde, es bildet damit eine leicht schmelzbare Legirung, von der das Blei durch Abtreiben geschieden werden kann. Man fügt das Blei entweder im metallischen Zustande zu der goldhaltigen Schmelze, oder man setzt Glätte oder Bleiglanz hinzu. Aus der Glätte wird das metallische Blei durch die reducirende Wirkung der Ofengase, aus dem Bleiglanz durch Hinzufügung von Eisen abgeschieden. Außer diesen Verbindungen des Bleies wendet man aber häufig auch die bleireichen Schlacken an, welche bei der Bleigewinnung als Nebenproducte fallen.

Die Gewinnung aus Arsenkiesen geschieht im Wesentlichen ebenso wie die aus Schwefelkiesen. Der Arsenik wird abgeröstet, wobei arsenige Säure gewonnen werden kann, die Erze werden dann entweder durch Verwaschen und Amalgamation oder durch Verschmelzen verarbeitet.

Aus den Blättererzen gewinnt man nach Löwe*) Tellur und Gold am besten, indem man die Schlieche zunächst mit Salzsäure, um die kohlensauren Verbindungen zu entfernen, und dann mit Schwefelsäure kocht, die Lösung verdünnt, Salzsäure hinzufügt, um Telluroxyd zu lösen und Chlorsilber zu fällen, und das Tellur durch metallisches Zink aus der sauren Flüssigkeit abscheidet. Der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand wird mit seinem gleichen Gewicht Bleiglätte und 3/4 Th. einer Mischung von gleichen Theilen Potasche, Soda, Kreide und Kohle eingeschmolzen, wobei man einen Bleiregulus erhält, welcher nach dem Abtreiben Silber und Gold zurückläßt.

*) Sitzungsber. Wien. Akad. 10, 727; Erdmann's Journ. 60, 163; Oesterr. Zeitschr. 1854, 279.

Die goldführenden Schwefelkiese, welche an der Simplonstraße brechen, werden zu Morghen in Sardinien durch bloße Amalgamation zu gute gemacht. 35 Kilogrm. Erz kommen mit 360 Grm. Quecksilber, etwas Kalk und viel Wasser in eine Mühle, die pro Minute 40 Umläufe macht. Der Mühlstein macht 20 bis 25 Umläufe, wenn der Brei anfängt consistent zu werden. Die Bewegung der Mühle geschieht durch einen Pferdegöpel. 35 Kilogrm. Erz kommen drei Mal, jedesmal 8 Stunden in die Mühle. Das Werk umfaßt 82 Mühlen und beträgt der Quecksilberverlust auf 29,32 Kilogrm. Quecksilber, womit alle Mühlen besetzt werden, 500 Grm.

Gewinnung des Goldes durch Behandlung mit Chlor. Manche arme Erze, bei denen eine Verwaschung oder Verschmelzung nicht mehr mit Vortheil auszuführen ist, lassen sich nach einem von Plattner*) angegebenen Verfahren zu gute machen, indem man das Gold in Chlorid verwandelt, dieses mit Wasser auszieht und das Gold aus der Lösung entweder durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure oder Eisenvitriol fällt. Die Erze werden zuerst vollständig abgeröstet, um sie von ihrem ganzen Gehalt an Schwefel, Arsen u. s. w. zu befreien, dann bringt man sie in hölzerne, inwendig mit Pech ausgegossene Gefäße und behandelt sie darin mit Chlorgas, welches zur Entfernung von Salzsäuredämpfen vorher mit Wasser gewaschen wird. Das Chlorgas verwandelt das Gold in Chlorid, während es keine Wirkung auf Metalloxyde ausübt. Das Chlorid wird darauf durch systematisches Auswaschen entfernt, wobei man von 20 Ctnr. Erz ungefähr 15 Cubikfuß Flüssigkeit erhält.

Dieses Verfahren wird im Großen auf dem Güttler'schen Werke ausgeführt, als Material dienen dort die Reichensteiner Arsenikabbrände, welche seit längerer Zeit nutzlos auf Halden geruht haben, ohne daß man im Stande war, sie irgendwie zu verwerthen. Sie enthalten nach verschiedenen Untersuchungen von 1/24 bis 1/8 Lth. Gold im Centner von 110 Pfd.

Die Rückstände von der Halde werden dort im Winter bis auf 10 bis 12° erwärmt, um die Einwirkung des Chlors zu befördern, und in einer Quantität von 3 bis 4 Ctnr. 5 bis 6 Stunden lang mit Chlor behandelt. Das aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelgold wird im Tiegel geröstet, um den Schwefel abzurauchen, und dann mit Borax zusammengeschmolzen.

Die Gewinnung des Goldes nach dem Plattner'schen Verfahren ist neuerdings von Georgi näher beschrieben worden, dessen Abhandlung das Folgende entnommen ist:

Die Hütte hat zwei Imprägnirungsräume, in deren jedem 24 Imprägnirungsbottiche aufgestellt sind, so daß stets vier derselben einer Kapelle des Kapellenofens gegenüberstehen. Die Bottiche sind von Steingut, gut glasirt und mit einem trichterförmigen Ansatz versehen,

*) Plattner, Probirkunst mit dem Löthrohr. 1853, 571.

der mit Steinen und Kiesgerölle gefüllt wird. Auf dieses Gerölle kommt ein Siebboden von Thon, der mit kleinen eingekeilten Holzstückchen befestigt wird. In je zwei von den vier neben einander stehenden Bottichen werden 1 ½ Ctnr. schwach angefeuchtete, im Winter erwärmte Abbrände gefüllt, so daß täglich in 24 Bottichen 36 Ctnr. Abbrände entgoldet werden können.

Die Entwicklung des Chlors geschieht in großen Töpfen von gewöhnlichem Töpfergeschirr, die mit einem 30 Pfd. schweren, mit einer Oeffnung zum Einschütten des Braunsteins und der Säuren und mit einem Zapfen versehenen Bleideckel geschlossen werden. Die Erhitzung erfolgt im Sandbad. Durch große Bleiröhren wird das aus 7 Pfd. Braunstein und der nöthigen Säure entwickelte Chlor in Waschgefäße von Steingut, welche nach Art der Woulff'schen Flaschen eingerichtet sind, geleitet und von da durch zwei kleine S-förmig gebogene Bleiröhren von unten in zwei neben einander stehende Imprägnirungsbottiche. Ist die Chlorentwicklung beendigt und zeigen sich an der kleinen im Holzdeckel der Bottiche befindlichen Oeffnung beim Darüberhalten eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes weiße Nebel, so wird Alles gut mit Mehlteig lutirt und bis zum nächsten Tage der Ruhe überlassen.

Sobald am nächsten Tage die leeren Bottiche gefüllt und die Imprägnirung eingeleitet ist, werden die Tags vorher imprägnirten Bottiche geöffnet, durch aufgesetzte niedrige Körbe mit flachem Boden gewöhnliches, im Winter aber auf 25° C. erwärmtes Wasser aufgegossen und so lange gelaugt, bis aus jedem Bottich vier große, in hölzernen Kübeln stehende Glasbecher von je 12 Quart Inhalt mit der Goldlauge gefüllt sind. Die fast goldfreie Lauge des vierten Kübels wird am folgenden Tage mit aufgegossen, die Lauge der drei ersten Becher aber durch Bleiheber in 20 große Glaskolben, die in einem mit Glasfenstern geschlossenen Sandbade stehen, gefüllt, sofort durch Schwefelwasserstoff gefällt und auf etwa 32° C. erwärmt.

Es sind in der ersten Zeit des Betriebes sehr viele Versuche gemacht worden, zur Fällung des Goldes andere Materialien, namentlich Metalle anzuwenden, aber mit wenig oder keinem Erfolge. Alle Versuche mußten scheitern, so lange die Lauge nicht frei von Chlor erhalten werden konnte, da das wirklich gefällte Gold sofort durch freies Chlor wieder aufgelöst wird. Durch Einleiten heißer Wasserdämpfe wäre das Chlor zwar leicht zu entfernen gewesen, aber auch dann würde, bei der großen Verdünnung der Goldlösung, kaum ein günstiges Resultat zu erzielen gewesen sein.

Ein Eindampfen der Flüssigkeit verbietet sich aber von selbst, sowohl der großen Kosten wegen, als auch weil so große Gefäße, in denen 7- bis 800 Liter Flüssigkeit abgedampft werden können, und von einem Material, welches das Gold nicht reducirt, bis jetzt noch nicht dargestellt werden.

Die Fällung mit Schwefelwasserstoff entspricht bei der jetzigen Einrichtung allen Anforderungen. Das Gas wird aus fein gepochtem Bleistein und heißer, mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Dadurch erhält man einen äußerst rapiden Gasstrom, das Chlor wird zum größten Theil mit Lebhaftigkeit ausgetrieben, zum kleinsten Theil zersetzt und das Gold nach Entfernung des Chlors mit Leichtigkeit gefällt. Das Erwärmen der Flüssigkeit geschieht nur, damit sich der Niederschlag bis zum nächsten Tage leichter absetzt und die Flüssigkeit sich besser filtrirt.

Früher wurde die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit einfach abgehoben, durch mehrere etagenförmig über einander befestigte Leinwandbeutel in eine Rinne und durch diese in einen vielfach abgetheilten mit Sägespänen gefüllten Kasten geleitet. Es fand sich jedoch bald, daß durch den ausgeschiedenen Schwefel eine Menge Goldtheilchen suspendirt blieben, die nur zum Theil in den Leinwandbeuteln und den Sägespänen aufgefangen wurden. Jetzt wird daher die ganze Lauge filtrirt und zwar in der Weise, daß die Flüssigkeit durch große Glasheber auf mit doppeltem Filtrirpapier bedeckte, auf kleinen Rändern stehende Filtrirschüsseln geleitet wird, während das untere Ende der Heber mit einem kleinen Kork verschlossen ist, so daß nur so viel zufließen kann, als durch das Filter abläuft. In 12 bis 15 Stunden sind die Kolben bis auf ein Minimum geleert. Die in den Hebern sich ansetzenden Schwefelgoldtheilchen können leicht durch etwas Chlorwasser gelöst werden. Die Niederschläge werden in den Kolben zusammengespült und auf die einzelnen Filter ausgegossen.

Die getrockneten Filter werden dann mit den Niederschlägen in großen 80 Filter fassenden Porzellanschalen in einem mit Glasfenstern verschlossenen Capellenofen verbrannt, die verkohlte erkaltete Masse mit Königswasser ausgekocht, gut ausgewaschen und die Goldlösung mit Eisenvitriol niedergeschlagen. Die zuerst mit verdünnter reiner Salzsäure, dann mit Wasser gut ausgewaschenen Goldniederschläge werden mit dem Filter nochmals geglüht, mit Salpeter und Borax gemengt und in hessischen Tiegeln geschmolzen. Das Auskochen der verkohlten Filter mit Königswasser wäre eigentlich nicht nothwendig, wurde auch früher nicht angewendet, sondern die Masse mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, um einen gleichmäßigen Brei zu erhalten und den Eisengehalt möglichst zu entfernen, dann gut ausgewaschen, geglüht und geschmolzen. Hierbei trat aber der Uebelstand ein, daß beim Schmelzen wegen der in den Schwefelgoldniederschlägen enthaltenen, beim Laugen durch die Sandfilter gegangenen feinen Schliechtheile selten ein zusammenhängender Regulus, sondern ein Gemisch von großen und kleinen Goldkörnern erhalten wurde, die erst mühsam gesammelt und nochmals zusammengeschmolzen werden mußten. Natürlich ging dabei immer Gold verloren.

Der in Reichenstein in Anwendung kommende Schmelzofen ist so eingerichtet, daß die Feuerung von dem Schmelzraume getrennt ist. Die Flamme tritt oben in den viereckigen, aus Chamotteplatten gebildeten Raum, umspült den auf einem Untersatz stehenden Tiegel von allen Seiten und tritt unten heraus. Auf diese Weise kann durch das Springen der Tiegel kein Verlust entstehen, wie es bei Oefen, in denen das Brennmaterial um den Tiegel gehäuft wird, so leicht geschieht. Tritt, wie es selbst beim besten Anwärmen

geschieht, ein Springen der Tiegel ein, so sammelt sich das flüssige Gold im Untersatz.

Die Ausbeute beträgt $1/_{30}$ bis $1/_{12}$ Lth. Gold aus dem Ctnr. Abbrände. Das Verfahren eignet sich ausgezeichnet gut zum Ausbringen geringer Mengen von Gold aus Goldsand und aus Schwefelkiesen. Letztere müssen vorher sehr sorgfältig geröstet werden, wobei sie auf keine Weise zusammensintern dürfen.

Dasselbe Princip wurde von Calvert zum Ausbringen des Goldes aus Quarzsand angewendet. Er wendet aber nicht gasförmiges Chlor an, sondern läßt das Chlor sich in Berührung mit dem goldführenden Sand oder dem Erz entwickeln. Der goldführende Quarz wird fein gepulvert und mit 1 Proc. Mangansuperoxyd, welches in Verhältniß von 2 Th. Braunstein mit 3 Th. Kochsalz gemischt ist, versetzt. Dieses kommt in verschließbare, mit Seiheboden versehene Kufen, wird darin mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und bleibt so 12 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit giebt man so viel Wasser zu, daß der ganze zwischen den Doppelböden befindliche Raum mit Flüssigkeit gefüllt ist. Die letztere wird ausgepumpt und wieder auf das Erz gegossen. Dieselbe Operation wird mehrere Male wiederholt. Dann zieht man die Flüssigkeit, welche alles Gold als Chlorgold-Natrium gelöst enthält, in andere Gefäße ab und stellt, wenn, wie es häufig der Fall ist, gleichzeitig Kupfer vorhanden ist, Eisenplatten in die Lösung, bis alles Kupfer gefällt ist. Das Cementkupfer und das Eisen werden entfernt, die Flüssigkeit zur Austreibung des noch vorhandenen freien Chlors zum Sieden erhitzt und dann das Gold durch Eisenvitriol gefällt. Bei einem Versuche mit 20 Ctnr. goldführendem Quarz wurde die Gesammtmenge — 2 Unzen — des darin enthaltenen Goldes vollständig gewonnen. Bei Gegenwart von Silber wird die Menge des Kochsalzes verdoppelt, um durch die größere Menge des Kochsalzes das Chlorsilber zu lösen. In die Flüssigkeit werden dann zunächst Kupferplatten gestellt, um das Silber zu fällen, nach Abscheidung desselben wird Kupfer durch Eisen und dann das Gold wie oben gewonnen.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Gold und Silber macht das Ausbringen beider schwierig, weil die beiden Metalle durch keines der gewöhnlichen Lösungsmittel zugleich gelöst werden; es bildet sich an der Oberfläche der aufzulösenden Legirung immer eine in dem Lösungsmittel unlösliche Schicht, welche die vollständige Auflösung verhindert. Behandelt man z. B. güldisches Silber mit Chlorwasser, so wird sich ein Theil Chlorgold auflösen, sofort wird aber die gebildete Chlorsilberschicht der weiteren Einwirkung des Lösungsmittels eine Grenze setzen, und löst man das Chlorsilber wieder in Ammoniak, unterschwefligsaurem Natron oder Kochsalz, so bekommt man bald wieder eine Oberfläche von metallischem Gold, welche wieder den inneren Kern der Legirung vor weiterer Einwirkung schützt. Bei reichen Erzen kann man durch wiederholte Behandlung mit den verschiedenen Lösungsmitteln die Extraction schließlich erreichen, bei armen Erzen werden aber die dadurch verursachten Kosten zu groß. Nach Patera lassen sich solche Erze vollständig zu gute machen, wenn man sie mit einer mit Chlorgas gesättigten Kochsalzlösung auslaugt. Das Chlor löst das Gold, während das Silber gleichzeitig vom Kochsalz aufgenommen wird. Es ist dies mithin dieselbe Methode, welche Calvert anwendet, doch gebührt Patera jedenfalls das Verdienst der Priorität. Bei einem Erz mit 1,24 Pfd. güldischem Silber im Ctnr. wurde ein Rückstand mit 0,019 Pfd. erhalten. Ein Stein mit 0,19 Pfd. im Centner hinterließ einen Rückstand mit 0,002 Pfd.

Trennung des Goldes von den unedlen Metallen. Bei der Verschmelzung des Goldkieses und des Goldsandes erhält man goldhaltiges Blei, ebenso gewinnt man bei manchen Hüttenprocessen Gold in Verbindung mit Blei, Kupfer, Eisen und Silber. Zur Trennung der unedlen Metalle vom Golde bedient man sich meistens eines Verfahrens, welches man das Abtreiben nennt, und gewinnt dabei ein güldisches Silber. Da die Abscheidung des Goldes vom Silber eine besonders zu beschreibende Operation ist, wollen wir hier zuerst die des Abtreibens betrachten. Sie gründet sich darauf, daß Gold und Silber dem Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs vollkommen widerstehen, während die übrigen Metalle besonders leicht in der Hitze davon in Oxyde verwandelt werden, und daß das Bleioxyd die Eigenschaft hat, bei nicht sehr hoher Temperatur zu schmelzen und dabei die Oxyde des Eisens und des Kupfers zu lösen. Das Kupferoxyd für sich ist äußerst schwer schmelzbar, bringt man es aber mit einer gewissen Menge Bleioxyd zusammen, so wird es schon bei Hellrothglühhitze flüssig und kann dann in diesem Zustande leicht vom Silber und Gold getrennt werden.

Die Scheidung der geschmolzenen Oxyde von den edlen Metallen kann auf verschiedene Weisen geschehen, ganz vorzüglich eignet sich aber dazu ein Gefäß aus Knochenerde, welches die Eigenschaften hat, die geschmolzenen Oxyde einzusaugen, während es undurchdringlich für die edlen Metalle ist. Wenn man daher in ein solches Gefäß eine Mischung von Bleiglätte, Kupferoxyd und gediegen Gold, welches stets mehr oder weniger Silber enthält, bringt und dieses in einem Ofen stark erhitzt, so werden die Metalle und die Oxyde schmelzen; das geschmolzene Bleioxyd wird das Kupferoxyd aufnehmen und beide werden von der Knochenerde aufgesogen, während das Silber und das Gold im geschmolzenen Zustande, aber sonst unverändert zurückbleibt. Man braucht aber zu diesem Zweck nicht das Bleioxyd anzuwenden, sondern kann sich des metallischen Bleies bedienen, da dieses bei Rothglühhitze unter Zutritt der Luft sich sofort in Bleioxyd verwandelt. Will man auf diese Weise Kupfer vom Golde trennen, so hat man dabei auf je 1 Th. Kupfer wenigstens 16 Th. Blei anzuwenden.

Die Gefäße von Knochenerde, welche zum Abtreiben benutzt werden, nennt man Kapellen oder Teste. Man bedient sich derselben namentlich beim Probiren des Goldes auf seinen Feingehalt, und hierbei ist das Gefäß aus Knochenerde die einzige Substanz, welche zur Fortschaffung der oxydirbaren Metalle dient; wir werden dieses später näher beschreiben. Beim Abtreiben im großen Maßstabe bedient man sich eines anderen

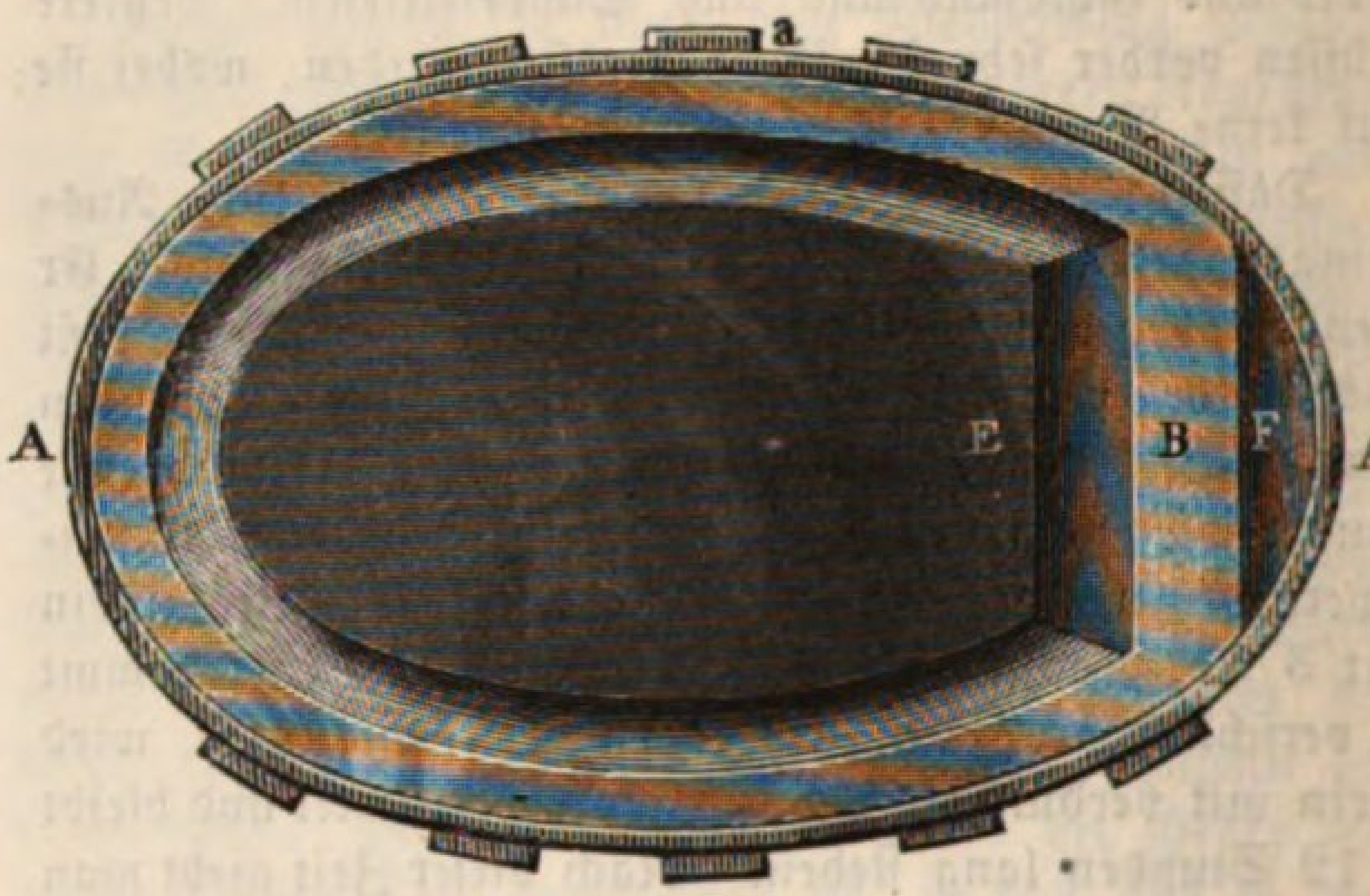
Verfahrens, da die Kapelle zu rasch mit Bleioxyd gesättigt werden würde.

Das englische Verfahren des Abtreibens ist etwas von dem auf dem Continent üblichen verschieden und unterscheidet sich namentlich dadurch, daß man zur Zeit mit kleineren Quantitäten Metall arbeitet, dabei kleinere Apparate anwendet und den Betrieb zu einem continuirlichen macht. In England treibt man auf dem Teste ab, in Deutschland und vielen anderen Ländern auf Heerden. Zur Darstellung des Testes biegt man ein Stück Schmiedeeisen von $^1/_2$ Zoll Stärke, 4 Zoll Breite so, daß es eine ovale Form erhält, und schmiedet die beiden Kanten desselben zusammen. Dieser ovale Reif ist dazu bestimmt, den Umfang des Testes zu bilden, sein größter Durchmesser beträgt gewöhnlich 4 Fuß, der kleinere $2^1/_2$ Fuß; diese Dimensionen variiren aber je nach den Umständen sehr. Am unteren Theile des Reifes werden 4 bis 5 platte Eisenstäbe befestigt, und zwar so, daß sie parallel neben einander in der Richtung des kurzen Durchmessers liegen. Der erste der Stäbe wird ungefähr 9 Zoll vom spitzeren Ende des ovalen Reifes angebracht und die übrigen in gleichen Entfernungen von einander. Diese Stäbe bilden den Boden des anzufertigenden Testes. Man legt das eiserne Gestell dann auf eine ebene Platte und schlägt eine Quantität gesiebter Knochenerde fest in das Gefäß ein, so weit, bis dieses ganz damit angefüllt ist. Die Knochenerde wird vorher mit einem Zehntel ihres Gewichts Farrnkrautasche oder einem Vierzigstel ihres Gewichts Perlasche vermischt und so weit angefeuchtet, daß sie beim Zusammenschlagen hinreichend fest wird. Der Zusatz der Farrnkraut- oder Perlasche hat den Zweck, der Knochenerde beim Erhitzen größere Consistenz zu ertheilen. Nachdem der Reif gänzlich mit der Knochenerde gefüllt und diese sorgfältig festgeschlagen ist, gräbt man mit einem Stichel einen Theil der Knochenerde wieder aus, um eine Vertiefung in dem Teste zu machen. Man läßt dabei an dem schmäleren Ende des Testes einen Rand von 5 Zoll Breite unberührt, rings um den übrigen Theil des Reifes herum bleibt der Rand zwei Zoll; dabei sind die Seitenwände der Vertiefung so weit abgeschrägt, daß vom Boden der Vertiefung bis zum eisernen Reif ein drei Zoll breiter Rand verbleibt; die Knochenerde wird dabei so weit entfernt, daß der Boden der Vertiefung nur einen Zoll weit von den eisernen Querstäben absteht. An der Seite des Testes, wo der Rand fünf Zoll breit gelassen wurde, entfernt man schließlich noch einen Theil der Knochenerde gänzlich.

Dieser Apparat ist in Fig. 819 dargestellt. *A* ist der eiserne Reif, *a* die Querstäbe, *E* die Vertiefung in der Knochenerde, *B* der obere Rand, *F* der Theil zwischen dem Reif und dem Rande, wo die Knochenerde ganz entfernt ist.

Der fertige Test wird sorgfältig ausgetrocknet und dann in einen Ofen gebracht, der in jeder Beziehung wie ein gewöhnlicher Flammofen construirt ist, mit der Ausnahme, daß in dem Bett desselben ein Raum freigelassen ist, in den der Test eingeführt werden kann, und daß das Gewölbe des Ofens sehr kurz ist. Der Test hat die Größe, daß er fast die ganze Fläche des Ofenbetts einnimmt, wenn er in solcher Richtung eingebracht ist, daß sein längerer Durchmesser quer gegen

Fig. 819.



den Ofen gerichtet ist. Man schiebt den Test entweder von der Seite in den Ofen oder bringt ihn durch ein unter dem Bette desselben befindliches Gewölbe in die Höhe und stützt ihn im ersteren Falle auf einen in den Wänden des Ofens eingemauerten Ring oder im letzteren Falle auf bewegliche Querstäbe, die in die Wände eingeschoben werden, nachdem der Test in seine richtige Lage gebracht ist. Der Heerd des Ofens ist gewöhnlich zwei Fuß breit und zwei Fuß sechs Zoll lang. Zwischen dem Heerde und dem Bette befindet sich eine achtzehn Zoll breite Feuerbrücke, durch diese wird die Flamme und die erhitzte Luft so verbreitet, daß sie über den ganzen Test schlägt, von wo sie durch einen Fuchs in einen hohen Schornstein entweicht. An der dem Theile *B* des Testes gegenüberliegenden Seite des Ofens münden die Düsen eines Gebläses.

Nachdem der Test in den Ofen eingesetzt ist, entzündet man das Feuer auf dem Heerde und regulirt die Temperatur anfangs äußerst vorsichtig, denn der Test ist sehr geneigt, zu zerspringen, wenn er zu rasch erhitzt wird, namentlich so lange nicht jeder Rest von Feuchtigkeit ausgetrieben ist. Während derselben Zeit schmilzt man das abzutreibende Metall, welches also entweder aus einem Silber oder Gold haltenden Blei oder einem mit hinreichender Menge Blei versetzten Kupfer nebst Gold und Silber besteht in einem besonderen eisernen Kessel und füllt den Test, sobald er Kirschrothgluth erlangt hat, bis zum Rande damit an. Die Oxydation tritt bald ein. Anfangs bedeckt sich das Blei mit einer gelblichgrauen Schicht, dem Abstrich oder Abzug, welches ein Gemenge von Bleioxyd mit den übrigen Oxyden ist, bei fernerer Steigerung der Temperatur bildet sich immer mehr Glätte und die Oberfläche des Metalls nimmt eine reinere Farbe an. Ein Theil der Glätte wird von der Knochenerde sofort absorbirt, diese ist aber bald damit gesättigt. Dann setzt man das Gebläse in Bewegung, wodurch nicht allein die Oxydation des Bleies sehr befördert wird, sondern auch die geschmolzene Glätte in der dem Gebläse entgegengesetzten Richtung fortgetrieben wird. Sie fließt dann durch einen flachen, in den Rand *B* eingeschnittenen Canal,

durch den leeren Raum F und wird in einem unter dem Teste befindlichen beweglichen Behälter gesammelt. In dem Maße, wie die Glätte abfließt, füllt man eine neue Menge des geschmolzenen Metalls in den Test und hält ihn stets bis zum Rande gefüllt.

Der freie Raum F im Teste hat den Zweck, die Glätte ablaufen zu lassen, ohne daß sie dabei mit dem glühenden eisernen Reif in Berührung kommt, weil dieser sonst rasch zerstört werden würde. Nach einiger Zeit weitet sich der Canal in dem Rande B immer mehr aus, man verstopft ihn dann gänzlich, indem man eine Quantität Knochenerde hineindrückt, und sticht statt dessen nach einander einen zweiten und dritten Canal in den Rand.

Auf diese Weise setzt man die Treibarbeit fort, bis 120 bis 160 Ctnr. Metall auf demselben Teste raffinirt sind. Manchmal wendet man indessen zwei verschiedene Teste an, von denen der erste dazu dient, den Gehalt an edlem Metall im Blei zu concentriren, und der zweite, um den letzten Rest des Bleies fortzuschaffen. In diesem Falle treibt man so weit ab, daß die Gesammtmenge des edlen Metalls von den 120 bis 160 Ctnr. nur noch mit 2 bis 3 Ctnr. Blei verbunden bleibt, bohrt dann durch den Boden des Testes ein Loch und läßt das sehr reiche Blei in einen darunter gestellten eisernen Behälter abfließen. Das Loch wird darauf durch eine Kugel von angefeuchteter Knochenerde wieder verschlossen und die Operation von Neuem begonnen. Wenn man so viel von dem concentrirten Metall gesammelt hat, daß darin 1000 bis 2000 Unzen güldisches Silber enthalten sind, schmilzt man das Ganze von Neuem und unterwirft es einem zweiten Abtreiben, dem Feinbrennen, auf einem anderen Teste, womit das Raffiniren beendigt wird.

Am Ende der Operation tritt eine eigenthümliche Erscheinung ein. Sobald die letzte Menge Blei entfernt ist, kommt die Oberfläche des edlen Metalls in eine plötzliche Bewegung und nimmt dann ein helles, glänzendes Ansehen an; man nennt dieses, wenn viel Silber zugegen ist, wobei es sich namentlich zeigt, den Blick und das zurückbleibende Metall Brandsilber. Beim Erkalten entsteht in einem gewissen Moment eine ähnliche Bewegung, kleine Theile der Metallmassen werden in die Höhe geschleudert und erstarren dabei zu dendritischen Auswüchsen — das Spratzen. Dieses ist ein Phänomen, welches wohl noch nicht mit Sicherheit erklärt ist; es soll davon herrühren, daß das Silber im Stande sei, im geschmolzenen Zustande eine gewisse Menge Sauerstoff zu absorbiren, die dann beim Erstarren plötzlich wieder frei wird. Die Gegenwart einer größeren Menge von Silber ist beim Abtreiben sehr vortheilhaft, namentlich weil dadurch das Gold in einem größeren Volum Metall gesammelt werden kann und so ein Verlust um so eher vermieden wird.

Nach beendigtem Abtreiben zieht man den Test mit dem darauf befindlichen Silber und Gold aus dem Ofen und trennt diese durch Abschlagen möglichst von der anhängenden Knochenerde. Die Ueberreste der Teste, sowie die gewonnene Glätte werden zusammen auf Werkblei verschmolzen und dieses bei späteren Operationen wieder benutzt oder für sich verarbeitet, da es stets eine größere oder eine geringere Menge Silber oder Gold enthält.

Das auf dem Continent übliche Verfahren des Abtreibens besteht darin, daß keine beweglichen Teste angewendet werden. Das Bett des Ofens wird statt dessen aus einem porösen Material, am besten aus Mergel, angefertigt. Der Ofen ist mit einer beweglichen Haube bedeckt, die während der Anfertigung des Bettes abgenommen und nachher wieder aufgesetzt wird. Dabei bringt man gleich eine große Quantität Metall in den Ofen und füllt später nichts mehr nach, sondern beendet die Operation entweder auf einmal oder bringt nur das sehr angereicherte Blei auf einen Test zum Feinbrennen. Wir werden später unter Silber diese Art Treiböfen näher beschreiben.

In manchen Kupfererzen finden sich Spuren von Gold und Silber; diese concentriren sich bei der Verarbeitung in dem Schwarzkupfer, woraus man sie durch Saigerung gewinnt. Das Gold folgt dabei dem Silber und dem Blei und wird dann von letzterem Metalle durch Abtreiben geschieden. Das Verfahren des Saigerns wird im Art. Kupfer beschrieben.

Trennung des Goldes vom Silber. Zur Abscheidung des Silbers vom Golde hat man sehr verschiedene Methoden, die sich in zwei Hauptgruppen vereinigen lassen; man scheidet das Silber entweder durch Behandlung mit Säuren, die das Gold nicht angreifen oder die das Gold lösen und das Silber in Chlorid verwandeln — der nasse Weg. Oder man entfernt das Silber durch Schmelzung mit Verbindungen, welche es aufnehmen, während das Gold davon unangegriffen bleibt — der trockne Weg. Die Behandlung mit Säuren hat viel Vorzüge, da dadurch ein fast reines Gold unmittelbar erzielt wird und wenig Verlust stattfindet, während auf dem trocknen Wege viele Schlacken fallen, welche wieder für sich zu gute gemacht werden müssen, was mannigfaltige Verluste mit sich bringt.

Bei der Methode auf nassem Wege bedient man sich entweder der Schwefelsäure — Affiniren, oder der Salpetersäure — Quartation, oder selten des Königswassers.

Beim Affiniren und bei der Quartation ist es ein Hauptbedingniß, daß erstens die unedlen Metalle fast bis auf die letzte Spur entfernt sind, was am zweckmäßigsten mittelst des Abtreibens geschieht; zweitens daß eine hinreichende Menge Silber zugegen ist, weil sonst das Gold die verhältnißmäßig geringere Menge Silber umhüllen und vor dem Angriff der Säure beschützen würde. Hat man daher z. B. californisches Gold oder sonst sehr goldreiche Metalle zu bearbeiten, so schmilzt man diese mit so viel Silber zusammen, daß auf 1 Th. Gold $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Silber kommen. Ein bedeutend größerer Silbergehalt schadet dagegen nichts, man hat sogar vielfach durch Affiniren den geringen Goldgehalt aus alten Silbermünzen gewonnen, dieses macht sich noch bezahlt, wenn in 10000 Th. Legirung nur 1 bis 2 Th. Gold enthalten sind.

Das mit der hinreichenden Menge Silber zusammengeschmolzene Gold muß vor der Behandlung mit Säuren in möglichste Zertheilung gebracht werden, damit der

Säure viele Berührungspunkte dargeboten werden, an denen sie gleichzeitig wirken kann. Es geschieht meistens durch Granuliren, indem man das güldische Silber in schmiedeeisernen Tiegeln schmilzt und es dann langsam in dünnem Strahle in kaltes Wasser gießt. Das Wasser befindet sich am zweckmäßigsten in einem kupfernen Kessel mit doppeltem Boden, von denen der innere beweglich und mit einem kreisförmigen Ausschnitt in der Mitte versehen ist. Bringt man das Wasser dann durch kräftiges Umrühren in Bewegung, so wird jeder einzelne Tropfen des Metalls rasch erstarren und durch die Oeffnung in den unteren Theil des Kessels sinken. Bei dieser Vorrichtung wird das Umrühren nicht durch das sich am Boden ablagernde Silber behindert, während es bei einem Kessel mit einfachem Boden schwer hält, die nöthige Bewegung zu unterhalten. In letzterem Falle ereignet es sich leicht, daß die Tropfen des glühenden Metalls im Wasser nicht vertheilt werden und dann hinreichend heiß am Boden ankommen, um sich mit anderen vereinigen zu können, so daß der Zweck des Granulirens nur sehr unvollständig erreicht wird.

In der Petersburger Münze wird das Gold in solchem Verhältniß legirt, daß auf 1 Th. Gold $2\frac{1}{2}$ Th. Silber kommen. Die Metalle werden in einem mit Holzfeuerung betriebenen Sumpfofen zusammengeschmolzen. Die sumpfförmige Sohle des Flammofens ist aus einer, aus Knochenasche mit Zusatz von Harz bestehenden Masse geschlagen. In jeder Operation werden 40 Pud (1 Pud = 40 Pfd.) Metall eingeschmolzen. Das Metall bleibt so lange im Ofen, bis ein dünnes zur Probe ausgegossenes Blättchen beim Biegen nicht mehr bricht. Es dient dies zum Zeichen, daß alles Blei aus dem quartirten Metall abgeschieden ist, denn die geringste Spur von Blei macht das Gold spröde.

Nach einem anderen Verfahren, welches von Newton vorgeschlagen wurde, bringt man das güldische Silber in noch weit feinere Vertheilung, indem man es mit 2 bis 3 Th. Zink zusammenschmilzt, das Ganze mittelst eines eisernen Stabes kräftig umrührt, dann rasch granulirt und die Granalien mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch das Zink gelöst wird und Gold und Silber in staubfeinem Zustande zurückbleiben.

Affiniren. Zur Lösung des Silbers in Schwefelsäure bedient man sich entweder der Platinretorten oder eiserner Kessel oder porzellanener Schalen. Die Scheidung des Silbers in Platinretorten mittelst Schwefelsäure wurde im Jahre 1802 von d'Arcet eingeführt und eine Zeitlang vielfach angewendet. Man hat sie aber wieder verlassen, einestheils weil die Anschaffungskosten der Platingeräthe außerordentlich hoch sind und somit den Gewinn der Affinirungsanstalten bedeutend verringern, anderntheils aber auch, weil das metallische Gold sich so fest an das Platin anlegt, daß es nur schwierig davon zu entfernen ist, weil das Platin zu sehr durch Abreibung abgenutzt wird und weil die geringen Mengen von Blei und Kupfer, welche leicht im güldischen Silber, sobald das Abtreiben nicht auf das Sorgfältigste bewirkt ist, zurückbleiben, das Platingefäß zerstören, indem sie äußerst leicht schmelzbare Legirungen mit diesem bilden. Platinretorten sind gegenwärtig nur noch wenig in Gebrauch. Man umgiebt den unteren Theil des Platinkessels mit einer Hülle von Gußeisen und setzt nur diese dem directen Einfluß des Feuers aus, um das Platin möglichst zu schützen. In den Kessel werden die Granalien und auf je 1 Th. davon 3 Th. concentrirte Schwefelsäure von 66° B. gebracht. Der Kessel wird mit einem Helme bedeckt, dessen Abzugsrohr zuerst durch ein Gefäß mit kaltem Wasser geht, um alle unzersetzt verdampfende Säure und das Wasser zu condensiren, welche in einem bleiernen Behälter gesammelt werden, von dem ein zweites Rohr in einen gut ziehenden Schornstein mündet, um die durch die Zersetzung der Schwefelsäure durch das Silber gebildete schweflige Säure abzuleiten. Zweckmäßiger läßt man die schweflige Säure in eine Bleikammer treten, worin sie durch salpetrige Säure und Wasserdampf in Schwefelsäure verwandelt und so wieder gewonnen wird. Die oben angegebene Quantität Schwefelsäure ist bedeutend höher, als zur Lösung des Silbers erforderlich ist. Der Theorie nach würden auf 1 At. Silber oder 108,6 Th. 2 At. Schwefelsäure oder 98 Th. genommen werden müssen; man würde dann aber eine vollkommen trockne Masse von schwefelsaurem Silberoxyd erhalten, welche Reste von Silber so fest umschließen würde, daß diese nicht mehr von der geringen Menge der zuletzt noch übrigbleibenden Säure in Silbersalz verwandelt werden könnten; außerdem würde eine so starke Erhitzung der Platingefäße eintreten, daß diese rasch zu Grunde gingen. Man wendet daher stets einen bedeutenden Ueberschuß von Schwefelsäure an, da diese dann das schwefelsaure Silber in Lösung erhält, woraus sich das pulverförmige Gold leicht zu Boden setzt.

Nach ungefähr dreistündigem Kochen ist das Silber gelöst; man entfernt dann das Feuer, läßt die Flüssigkeit etwas erkalten und verdünnt sie mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure von 50 bis 55° B., um die Silberlösung dünnflüssiger zu machen, damit sich das fein vertheilte Gold leichter daraus absetze. Wollte man statt der schwächeren Schwefelsäure reines Wasser hinzufügen, so würde die heiße Schwefelsäure sich so energisch mit diesem verbinden, daß ein explosionsartiges Aufwallen erfolgen würde.

Nachdem das Gold sich vollkommen abgesetzt hat, zieht man die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers in ein Bleigefäß ab und kocht das Gold noch zwei- bis dreimal mit einer geringen Menge Schwefelsäure, um noch zurückgebliebenes Silber zu beseitigen.

Gußeiserne Kessel wendet man z. B. in den Affinirungsanstalten zu Paris, Frankfurt, Hamburg, Kremnitz, Petersburg und an anderen Orten an. Man hat dann namentlich darauf zu achten, daß das Eisen von vorzüglich guter Beschaffenheit sei, je feinkörniger desto besser, und daß es nicht die geringste Fehlstelle im Guß habe und vollkommen frei von Blasen sei. Die Behandlung des Goldes ist im Wesentlichen dieselbe wie in den Platingefäßen; in Paris nimmt man jedoch nur 2 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Silber und erhitzt dann in dem durch einen mit Abzugsrohr versehenen Deckel verschlossenen Kessel so weit, daß das Ganze durch ausgeschiedenen Silbervitriol zu einem dicken Brei gesteht. Nach dem Erkalten schöpft man diesen in bleierne, mit warmem Wasser gefüllte Kästen, um

das schwefelsaure Silberoxyd zu lösen, zieht die klare Flüssigkeit von dem Golde ab und kocht dieses noch wiederholt mit Säure aus.

Die Einführung der gußeisernen Kessel verdankt man Tochi in Marseille und Hempel in Oranienburg. Sie empfehlen sich namentlich durch ihre Billigkeit und durch die geringe Vergänglichkeit des Materials. Eisen wird von verdünnter Schwefelsäure äußerst leicht gelöst, in Berührung mit concentrirter Säure und Silber und Kupfer wird das Eisen aber negativ elektrisch und verliert dadurch die Eigenschaft, sich mit dem negativ elektrischen Sauerstoff zu vereinen; Silber und Kupfer verhalten sich aber positiv elektrisch, verbinden sich daher mit dem negativ elektrischen Sauerstoff der Schwefelsäure und gehen in Lösung, während das Eisen nicht afficirt wird, so lange die Säure concentrirt ist.

Nach Dumas' Ansicht werden die Kessel vor dem Angriff der Säure geschützt, da sich ein Theil des Silbers aus der Lösung reducirt, sich auf die Gefäßwände niederschlägt und so den Contact mit der Säure unterbricht.

Zu Oker*) am Unterharze bedient man sich birnförmiger Porzellangefäße aus der Charlottenburger Sanitätsgeschirrfabrik zum Lösen des Silbers. Das dort verarbeitete Silber enthält 0,26 Proc. Gold. Das Silber wird mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure in die Lösungsgefäße gebracht, welche äußerlich mit einem Beschlage von Lehm und Hammerschlag überzogen sind und in einem eisernen Gerüste in einen eisernen Kessel eingehängt werden. Das Feuer umspült nur den eisernen Kessel und erwärmt das Gefäß also nur mittelbar. Nach 6 bis 8 Stunden ist das Silber gelöst, man überzeugt sich davon, indem man einen eisernen Spatel durch eine kleine Oeffnung im oberen Theile einführt und damit untersucht, ob sich noch Granalien auf dem Boden finden. Man heizt dann noch 2 Stunden länger, spült darauf die Wände mit verdünnter Schwefelsäure ab, feuert noch eine Stunde länger, läßt darauf dem Golde 5 Stunden lang Zeit zum Absetzen und gießt die Lösung des Silbersalzes in eine Bleipfanne ab. Das Gold verbleibt in dem Gefäße, welches man von Neuem mit Silber und Schwefelsäure beschickt, so lange als der Silbervorrath dauert.

Das mit Schwefelsäure vom Silber befreite Gold hält stets noch eine gewisse Menge Silber zurück, die selbst durch wiederholte Behandlung nicht ausgezogen werden kann, und dieser Silbergehalt ist um so beträchtlicher, wenn sich Spuren von Platin im Golde finden. Bei platinfreiem Golde beträgt der Silbergehalt selten mehr als 2 bis 3 Proc., bei platinhaltigem Golde steigt er aber auf 4 Proc. und höher. Um dieses Silber noch abzuscheiden, mengt man das getrocknete Goldpulver mit einem Viertel von seinem Gewicht wasserfreiem Glaubersalz und durchfeuchtet das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure, von der man so viel nimmt, daß auf je 10 Th. Glaubersalz 6 bis 7 Th. Schwefelsäure kommen. In einem eisernen Kessel erhitzt man nun das Gold mit dem sauren schwefelsauren Natron so lange, bis sich keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr zeigen. Nach dem Erkalten giebt man noch einmal wieder ebenso viel Schwefelsäure hinzu und wiederholt dieselbe Behandlung. Das Silber ist dadurch fast vollständig in Vitriol verwandelt und kann ausgezogen werden, indem man die geschmolzene Masse von schwefelsaurem Silber und schwefelsaurem Natron gelinde mit einem bedeutenden Ueberschuß an Schwefelsäure erwärmt, worin sich beide Salze leicht lösen, die dann in Wasser aufgenommen werden, wobei ein sehr gereinigtes Gold zurückbleibt, welches durchschnittlich einen Feingehalt von 99,4 Proc. zeigt. Wiederholt man nochmals dieselbe Behandlung, so steigt der Goldgehalt auf 99,9 Proc.

Den Platingehalt des Goldes entfernt man durch Schmelzen mit Salpeter. Das Platin wird dadurch oxydirt und geht als Platinoxydkali in die Schlacke; bei dieser Operation oxydirt sich aber auch außer dem Platin eine verhältnißmäßig große Menge Gold, die sich ebenfalls in den Schlacken anhäuft, und außerdem wird Gold mechanisch von den Schlacken aufgezogen, es ist daher unbedingt nöthig, diese sorgfältig zu sammeln und sie später wieder zu gute zu machen. Bei dem Einschmelzen des Goldes verarbeitet man zweckmäßig nicht mehr als 10 Pfd. oder 20 Mark auf einmal in einem Tiegel und nimmt dabei auf 16 Th. Scheidegold 1 Th. Salpeter. Hat man ein silberfreies Gold mit Salpeter eingeschmolzen, so ist der Goldkönig vollkommen rein; war das Silber vorher aber nicht gänzlich entfernt, so schützt dieses das Platin vor der Oxydation und man muß die Schmelzung mit Salpeter wiederholen.

Um das Gold und das Platin der Schlacken zu gewinnen, pulvert man diese, weicht sie mit Wasser auf und mischt, nach Pettenkofer, 8 Th. der Schlacken mit 2 Th. Bleiglätte, 1 Th. Weinstein, 4 Th. Soda und 2 Th. Glaspulver, trocknet das Gemenge ein und trägt es dann in kleinen Portionen in einen glühenden schmiedeeisernen Tiegel. Alle edlen Metalle werden dabei von dem Blei aufgenommen, dieses treibt man ab, granulirt den Rückstand und löst ihn in Königswasser. Gold und Platin werden dadurch in lösliche Chloride verwandelt, das etwa vorhandene Blei und Silber scheiden sich, ersteres als schwerlösliches, letzteres als unlösliches Chlorid ab. Von diesen filtrirt man Gold und Platinchlorid, fällt ersteres durch Eisenvitriol und letzteres, nachdem das Gold abfiltrirt ist, durch Kochen mit metallischem Eisen. Das Platin wird dabei mit allen übrigen noch vorhandenen Metallen abgeschieden, das Pulver kocht man zuerst mit Salpetersäure, wäscht es und löst es dann in Königswasser, um es mit Salmiak als Chlorammonium-Platinchlorid zu fällen, welches nur heftig geglüht zu werden braucht, um metallisches Platin zu erhalten.

Das beim Affiniren abfallende schwefelsaure Silberoxyd wird zu gute gemacht, indem man die sämmtlichen sauren Flüssigkeiten in einer Bleipfanne mit heißem Wasser verdünnt, die Flüssigkeit durch eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzt und dann Streifen von Kupferblech einhängt. Der Silbervitriol wird dadurch zersetzt,

*) B. Kerl's metallurgische Hüttenkunde 3 a, 318.

Silber in Form eines grauen Pulvers gefällt, während eine dem Silber entsprechende Menge Kupfer in Lösung geht. Nach einiger Zeit prüft man die Flüssigkeit; zeigt sie beim Vermischen mit Kochsalzlösung durch ihr Klarbleiben die Abwesenheit des Silbers an, so ist der Proceß beendigt. Man zieht die Lauge ab, wäscht das Silber auf einem bleiernen mit Leinen belegten Siebe vollkommen aus, preßt den Rückstand in einer hydraulischen Presse, trocknet ihn und schmilzt ihn in eisernen Tiegeln ein. Die saure Kupfervitriollösung wird so weit verdampft, bis sie krystallisirt, aus der Mutterlauge gewinnt man einen zweiten Anschuß dieses Salzes und concentrirt die Mutterlauge, welche dann fast nur noch aus Schwefelsäure besteht, anfangs in bleiernen Pfannen, darauf entweder in einer Platinretorte oder in einem gußeisernen, mit bleiernem Helm bedeckten Kessel bis auf 66° B., um sie wieder zum Affiniren einer neuen Menge von Metall zu benutzen.

Die Quartation oder die Scheidung durch die Quart unterscheidet sich vom Affiniren dadurch, wie schon oben angedeutet wurde, daß man sich statt der Schwefelsäure der Salpetersäure bedient. Wegen des hohen Preises der Salpetersäure hat man diese Methode auf dem Continent gänzlich verlassen, man bedient sich ihrer noch in England und in der Münze zu Philadelphia. Bei diesem Verfahren sind zahlreiche Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, auf die wir hier aber nicht näher eingehen wollen, da wir sie später bei der Beschreibung des Probirens des Goldes ausführlich zu besprechen haben. Das Probiren geschieht im Kleinen genau wie die Quartation im Großen.

In der Münze zu Philadelphia verarbeitet man in jeder Operation eine Goldmenge in einem Werthe von 650,000 Dollars; diese werden vorher mit ihrem doppelten Gewicht Silber zusammengeschmolzen und granulirt. Die Granalien werden in Töpfen von Steingut von 2 Fuß Höhe und 2 Fuß Weite mit chemisch reiner Salpetersäure von 39° B. übergossen und damit fünf Stunden erwärmt. Die Töpfe stehen in hölzernen, mit Blei ausgekleideten Kufen, die halb mit Wasser gefüllt sind, welches durch eine am Boden der Kufe liegende Dampfröhre erwärmt wird. Stündlich wird die Flüssigkeit einmal mit einem hölzernen Spatel umgerührt und bleibt dann über Nacht stehen. Am folgenden Tage zieht man die Lösung des salpetersauren Silbers mittelst eines goldenen Hebers ab, schöpft sie in hölzernen Eimern in ein großes Reservoir und vermischt sie darin mit Kochsalzlösung, wodurch das Silber als Chlorsilber gefällt wird. Das Gold ist dadurch vom größten Theile des Silbers befreit, um aber die letzten Quantitäten zu entfernen, behandelt man es nochmals mit Salpetersäure und erwärmt nochmals fünf Stunden lang. Das Affiniren ist darauf beendigt, man nimmt den ersten Topf aus der Reihe, gießt die saure Flüssigkeit ab, sammelt das Gold und beschickt ihn von Neuem mit Granalien. Sobald man ihn wieder an seinen Platz gesetzt hat, zieht man die Säure des zweiten Topfes mit einem Heber ab und läßt sie in den ersten fließen, und so fort, bis die ganze Reihe von 60 Töpfen, welche zum Affiniren der obigen Quantität Gold erforderlich sind, von Neuem angefüllt sind, welches in ungefähr einer Zeit von $2\frac{1}{2}$ Stunden geschieht. Auf je 1 Pfd. Gold rechnet man $4\frac{1}{2}$ Pfd. Salpetersäure und verbraucht in der dortigen Münze alle zwei Tage eine Quantität von 13000 Pfd. chemisch reiner Säure.

Zum Waschen des Goldpulvers bedient man sich dort eines Filters von doppeltem Musselin, zwischen welches man ein Blatt grobes Papier legt. Auf diesem Filter wäscht man das Gold so lange mit heißem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Lackmus reagirt. Das Pulver wird darauf in einer hydraulischen Presse einem starken Druck unterworfen und die Kuchen in einer eisernen Pfanne bei Rothgluth vollständig ausgetrocknet, um nachher zusammengeschmolzen zu werden. Dabei setzt man gleich eine gewisse Menge Kupfer zu, da das Gold unmittelbar zu Münzen verarbeitet wird, ohne in den Handel zu kommen. Das in Stangen — Zaine — gegossene Gold wird darauf probirt, dann noch mit so viel Kupfer, als der Legirung noch fehlt, zusammengeschmolzen und endlich ausgeprägt.

Das in dem Reservoir gefällte Chlorsilber fließt unmittelbar auf Filter von Musselin, wird darauf ausgewaschen und dann in einem mit Blei ausgekleideten Behälter mit Zink reducirt. Die Zersetzung des Chlorsilbers ist in ungefähr 2 Stunden beendigt, man gießt darauf Schwefelsäure hinzu, um das überschüssige Zink zu lösen, und läßt das Ganze über Nacht stehen. Die Lösung der Zinksalze wird darauf abgelassen und, ohne weiter benutzt zu werden, entfernt. Das Silberpulver wird ebenso wie das Goldpulver gepreßt, getrocknet, eingeschmolzen und dient dann dazu, um neue Mengen von Gold in die zur Quartation zu verwendende Legirung zu verwandeln.

Die Trennung des Silbers vom Golde durch Königswasser wird nur selten angewendet und zwar nur dann, wenn man es mit einem sehr wenig silberhaltenden Golde zu thun hat. Statt des reinen Königswassers bedient man sich zum Lösen des Goldes einer Mischung von Chilisalpeter, Kochsalz und Schwefelsäure und spart dadurch die Kosten der Herstellung der beiden Säuren, indem die Schwefelsäure sich mit dem Natron verbindet und sowohl Salpetersäure wie Salzsäure frei macht, die dann bei ihrer gegenseitigen Zersetzung das zur Lösung des Goldes erforderliche Chlor liefern. Das lösliche Goldchlorid wird von dem unlöslichen Chlorsilber abfiltrirt und ersteres durch Eisenvitriol, letzteres durch Zink zersetzt. Das gefällte Gold enthält eine geringe Menge Silber, die ihm auf die oben beschriebene Weise durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron entzogen wird.

Die Scheidung auf trocknem Wege ist jetzt wohl ganz aufgegeben und gehört mehr in das Bereich der Geschichte der Technologie; wir können ihrer daher hier nur mit wenig Worten erwähnen.

Scheidung durch Guß und Fluß. Sie beruht darauf, daß Gold eine sehr geringe Affinität zum Schwefel, dagegen eine größere Affinität zum Antimon hat, während beim Silber das Umgekehrte stattfindet. Eine Legirung, die ungefähr zur Hälfte aus Gold besteht, wird mit ihrem doppelten Gewicht Schwefelantimon im Graphittiegel zusammengeschmolzen und dann

in eine Gießpuckel ausgegossen. Nach dem Erkalten hat sich die Masse in zwei Schichten gesondert, die untere ist Antimongold, die obere, welche man das Plachmal nennt, ein Gemenge von Schwefelsilber, überschüssigem Schwefelantimon und mehr oder weniger Antimongold. Durch einige Hammerschläge läßt sich das Antimongold leicht vom Plachmal trennen. Letzteres schmilzt man noch mehrere Male, bis sich beim Erkalten kein Goldkönig mehr absetzt. Die Gesammtmenge des Antimongoldes wird dann vor dem Gebläse eingeschmolzen, wobei das Antimon sich oxydirt und verdampft, während das reine Gold zurückbleibt; oder man verpufft das Antimongold mit Salpeter, wobei sich unter Abscheidung des Goldes antimonsaures Kali bildet und sich als Schlacke über dem Golde ablagert. Das im Plachmal enthaltene Silber gewinnt man, indem man es mit Bleiglätte zusammenschmilzt, dann Eisen zusetzt, wobei der Schwefel sich mit dem Eisen zu Schwefeleisen (Stein) verbindet, während das abgeschiedene Blei das Silber aufnimmt und damit in die Treibarbeit gegeben wird.

Scheidung durch Glätte und Schwefel — Pfannenschmied'scher Proceß. Sehr silberreiche Legirungen werden granulirt, mit dem achten Theil ihres Gewichts Schwefel vermengt und in einen schwach glühenden Tiegel eingetragen. Bei dieser Temperatur erhält man es ungefähr eine Stunde lang, erhitzt darauf zum Schmelzen und fügt auf jedes Pfund der Legirung 2 bis 3 Lth. Bleiglätte in feinen Portionen nach und nach hinzu. Bei der Einwirkung des Schwefels auf die Legirung bildet sich Schwefelsilber; kommt dieses mit dem Bleioxyd in Berührung, so verbrennt ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure, während ein anderer Theil sich mit dem Blei verbindet. Durch jedes Aequivalent Bleioxyd werden daher 2 Aeq. Silber aus ihrer Verbindung mit dem Schwefel wieder abgeschieden und vereinen sich dabei mit dem Golde, mit dem sie zu einem Regulus zusammenfließen. In dem Plachmal bleiben 14 bis 17 Proc. vom Golde zurück; man fügt deshalb noch mehrere Male Glätte zu, um auch diesen Antheil zu gewinnen. Auf diese Weise hat man die Legirung in zwei Theile getrennt, in einen, in welchem das Gold angehäuft ist, in einen anderen, worin sich ein großer Theil des Silbers findet. Die goldreichen Könige werden darauf granulirt, wieder mit Schwefel behandelt, Bleioxyd zugesetzt, kurz ganz wie vorher, bis der Goldgehalt so weit gestiegen ist, daß man den Rest des Silbers vortheilhaft durch Quartation beseitigen kann.

Das vom Gold befreite Plachmal besteht aus Schwefelsilber und Schwefelblei; dieses schmilzt man mit einem Viertel seines Gewichts Eisen zusammen und erhält dadurch bleiisches Silber und Schwefeleisen und einen armen Stein. Das Silber wird abgetrieben. Der Stein enthält noch etwas Silber; um dieses zu gewinnen, röstet man ihn, schmilzt wieder mit einem Fünftel seines Gewichts Eisen zusammen, fügt ein Drittel Bleiglätte hinzu und erhält dadurch ein silberhaltiges Werkblei und eine Schlacke, den Stein vom Steine, der auf Blei verarbeitet wird, in dem man dann ebenfalls noch etwas Silber findet.

Scheidung durch Cämentation. Sie beruht darauf, daß das Silber in leicht schmelzbares Chlorsilber verwandelt wird, welches man durch eine poröse Substanz auffaugen läßt. Zu diesem Zwecke walzt man die Legirung in dünne Bleche aus oder granulirt sie, bringt sie darauf schichtenweise mit einem Cämentirpulver in einen Tiegel und erhält sie 24 bis 36 Stunden lang in schwachem Glühen. Das Cämentirpulver besteht entweder aus 1 Th. Kochsalz, 1 Th. calcinirtem Eisenvitriol und 4 Th. Ziegelmehl, oder aus 1 Th. Kochsalz, 1 Th. calcinirtem Eisenvitriol, 1 Th. Alaun und 3 Th. Ziegelmehl. Durch gegenseitige Einwirkung dieser Salze und der Metalle wird Chlor frei, welches sich mit dem Silber verbindet, das geschmolzene Chlorsilber zieht in das Steinpulver, so daß stets neue Oberflächen der Legirung der Einwirkung des Chlors ausgesetzt werden, wodurch das Gold vom größeren Theile des Silbers befreit wird.

Trennung des Goldes vom Osmium-Iridium und vom Iridium. Das californische wie das sibirische Gold enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Iridium und Osmium-Iridium, welche ihm manche nachtheilige Eigenschaft ertheilen. Um diese abzuscheiden, schmilzt man das Gold mit 3 bis 4 Th. Silber oder Kupfer zusammen und läßt die sehr schweren Körner von Osmium-Iridium, welche sich nicht mit Gold, Silber, Kupfer legiren, sich zu Boden setzen, worauf man das reine Gold abgießt. Der Rest im Tiegel wird mehrfach mit Silber oder Kupfer zusammengeschmolzen; durch Absetzen läßt man die Metalle sich abscheiden und gewinnt sie schließlich, indem man den Rückstand in Schwefelsäure löst, wobei Osmium-Iridium und Iridium zurückbleibt.

In der Petersburger Münze wird folgendes Verfahren angewendet. Das silberhaltige Gold, welches Osmium-Iridium enthält, wird in großen Graphittiegeln eingeschmolzen, gehörig umgerührt und dann einige Zeit in Ruhe gelassen. Das Osmium-Iridium senkt sich durch seine Schwere zu Boden und setzt sich unten im Tiegel ab, während die obere Schicht des Goldes vollständig rein ist. Das Gold wird bis auf einen Abstand von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll vom Tiegelboden behutsam abgeschöpft. In jedem Tiegel bleibt dabei ein Rückstand von etwa 5 Pfd. Die auf diese Art bei mehreren Umschmelzungen erhaltenen Klumpen mit bedeutendem Osmium-Iridiumgehalt werden in einem kleinen Graphittiegel mit engem Boden eingeschmolzen. Nach dem Erkalten des Metalls wird die untere Schicht, welche nun alles Osmium-Iridium enthält, abgehauen und mit Königswasser behandelt. Auf diese Weise wird das noch anhaftende Gold gewonnen, während das Osmium-Iridium als unlöslicher Rückstand verbleibt.

Bei der Verarbeitung von 3378 Pfd. silberhaltigen Goldes wurden 92 Pfd. Osmium-Iridium gewonnen, mithin 2,72 Proc.

Legirungen des Goldes. Das reine Gold ist zu weich und zu biegsam, um irgend eine Anwendung zu gestatten; man vermischt es daher in abwechselnden Verhältnissen mit Kupfer oder Silber, und ertheilt ihm dadurch größere Härte und Dauerhaftigkeit. Eine Legi-

rung mit Kupfer nennt man rothe Karatirung, eine solche mit Silber weiße Karatirung, fügt man Silber und Kupfer zum Golde, so nennt man das Product gemischte Karatirung. Je nach der Quantität des zugesetzten Metalls wird die Farbe des Goldes heller oder dunkler, viel Kupfer macht roth, viel Silber macht gelb, welches bei noch größerem Silbergehalt in Weiß übergeht. Zwischen diesen Extremen liegen mannigfaltige Abstufungen der Farbe; so erhält man bei einem gewissen Gehalt an Silber eine ins Grünliche spielende Farbe, bei einem anderen Gehalt ein Messinggelb, bei Kupfergehalt ein Rosenroth u. s. w.

Zur Werthbestimmung der Legirungen nimmt man in den meisten Ländern eine Mark = $^1/_2$ Pfd. feines Gold als Einheit an und theilt diese in 24 Karat und jedes Karat in 12 Grän, so daß eine Mark 288 Grän entspricht. In England ist 1 Karat gleich 4 Grän und diese werden wieder in Viertel- und Achtel-Grän getheilt, so daß 1 Mark 768 Zweiunddreißigstel Karat hat. In Frankreich, Belgien, den österreichisch-italienischen Provinzen ist das Decimalsystem geltend und die Einheit wird in Tausendtheile getheilt. Wenn man daher in Deutschland von 16-karätigem Golde spricht, so bedeutet dieses, daß in 24 Th. der Legirung 16 Th. Gold und 8 Th. Silber oder Kupfer enthalten sind, 18 Karat 7 Grän heißt eine Legirung von $18^7/_{12}$ Th. Gold und $5^5/_{12}$ Th. Silber oder Kupfer. Diese Zahlen sind im Gebrauch sehr störend, da man gewohnt ist, bei jeder Analyse auszudrücken, wieviel eines Bestandtheils in 100 Th. einer Mischung enthalten sind. Der Bequemlichkeit halber sind die Gräne und Karate auf Procente berechnet und die Resultate hier zusammengestellt:

1	Grän	=	0,347	Proc.
2	„	=	0,695	„
3	„	=	1,042	„
4	„	=	1,389	„
5	„	=	1,736	„
6	„	=	2,084	„
7	„	=	2,431	„
8	„	=	2,778	„
9	„	=	3,125	„
10	„	=	3,473	„
11	„	=	3,819	„
12	„	=	4,167	„
1	Karat	=	4,1667	„
2	„	=	8,3334	„
3	„	=	12,5001	„
4	„	=	16,6667	„
5	„	=	20,8333	„
6	„	=	25,0000	„
7	„	=	29,1666	„
8	„	=	33,3333	„
9	„	=	37,4999	„
10	„	=	41,6667	„
11	„	=	45,8630	„
12	„	=	50,0000	„
13	„	=	54,1667	„
14	„	=	58,3333	„
15	„	=	62,4555	„
16	„	=	66,6667	„
17	„	=	70,7333	„
18	„	=	75,0000	„
19	„	=	79,1666	„
20	„	=	83,3333	„
21	„	=	87,4999	„
22	„	=	91,6666	„
23	„	=	95,8333	„
24	„	=	100,0000	„

Zu den Goldarbeiten benutzt man in Deutschland meistens 14-, häufig aber auch 18-karätiges Gold. Fast feines Gold wird zu Ducaten geschlagen, von denen die österreichischen 23 Karat 9 Grän, die holländischen 23 Karat 6 bis 6,9 Grän haben; die preußischen Friedrichsd'or von 1764 bis 1821 haben 21 Karat 9 Grän, nach 1821 21 Karat 8 Grän; das Gold der Pistolen hat einen durchschnittlichen Feingehalt von $21^1/_2$ bis $21^2/_3$ Karat. Die englischen Goldmünzen sind 22 Karat fein, die französischen 900 Tausendtheile oder 21 Karat 7,2 Grän.

In den meisten Ländern bestehen gesetzliche Vorschriften über den Gehalt des zu Schmucksachen u. dgl. zu verarbeitenden Goldes, dieser beträgt nach Karmarsch*) in:

England		22 Karat	— Grän	= 0,916$^2/_3$	Tausendth.
Frankreich, Belgien, Mailand, Venedig	Nr. 1.	22 „	0,96 „	= 0,920	„
	Nr. 2.	20 „	1,92 „	= 0,840	„
	Nr. 3.	18 „	— „	= 0,750	„
Oesterreich	Nr. 1.	7 „	10 „	= 0,326	„
	Nr. 2.	13 „	1 „	= 0,545	„
	Nr. 3.	18 „	5 „	= 0,767	„

Ein Gold von so bestimmtem Gehalt nennt man Probegold, Standardgold.

In Oesterreich darf das Gold nur auf fünf verschiedene Weisen legirt werden, nämlich 1) mit Kupfer allein, 2) mit Silber allein, 3) mit $^2/_3$ Kupfer und $^1/_3$ Silber, 4) mit $^1/_2$ Kupfer und $^1/_2$ Silber, 5) mit $^1/_3$ Kupfer und $^2/_3$ Silber.

Zu Verzierungen auf Goldarbeiten wendet man verschiedene Legirungen an, die sich dann von dem Grunde durch ihre Farbe unterscheiden. Solche sind:

Grünes Gold: 2 bis 3 Th. feines Gold und 1 Th. feines Silber.

Blaß messinggelbes Gold: 1 Th. Gold und 2 Th. Silber, oder 4 Th. Gold, 3 Th. Silber und 1 Th. Kupfer.

Hochrothes Gold: gleiche Theile Gold und Kupfer, oder 1 Th. Gold und 2 Th. Kupfer.

Graues Gold: 30 Th. Gold, 3 Th. Silber und 2 Th. Stahlfeilspäne, oder 4 bis 5 Th. Gold und 1 Th. Stahl.

Das Aussehen vieler aus geringhaltigem Golde angefertigten Gegenstände wird dadurch bedeutend gehoben, daß man sie, nachdem sie bis auf die letzte Politur fertig sind, in eine Flüssigkeit — die Farbe — bringt, welche von der äußeren Schicht einen Theil des Kupfers fortnimmt und dadurch den Goldgehalt des äußeren Theiles bedeutend erhöht, wo es dann beim späteren Poliren in seinem vollen Glanze hervortritt. Die Artikel werden zuerst ausgeglüht, in sehr verdünnter Salpetersäure einige Minuten gekocht und darauf in eine Lösung von 2 Th. Chilisalpeter, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. Alaun gehängt und darin so lange bei einer dem Siedpunkte nahen Temperatur erhalten, bis die gewünschte Farbe hervorgetreten ist. Nach sorgfältigem Abspülen mit Wasser werden die Stellen, welche glänzend erscheinen sollen, mit dem Polirstahl geglättet, solche, welche matt erscheinen sollen, aber nicht

*) Prechtl's Encyklopädie 7, 133; Karmarsch, Handbuch der mechanischen Technologie 1851 1, 69.

berührt. Die Farbeflüssigkeit löst außer dem Kupfer und Silber auch eine gewisse Menge Gold; man gewinnt dieses wieder durch Fällung mit Eisenvitriol.

Blattgold. Die Kunst der Goldschlägerei scheint schon seit sehr langer Zeit bekannt gewesen zu sein. Wir haben schon oben in der Einleitung erwähnt, daß die Israeliten sie ausgeführt hätten — und man kann annehmen, daß die alten Aegypter diese Kunst bis zu einem hohen Grade der Vollkommenheit gebracht haben, wenn man die mit Blattgold angefertigten Verzierungen auf den Leichenkasten thebanischer Mumien betrachtet. Homer erwähnt schon des geschlagenen Goldes, später bedienten sich die Griechen vielfach desselben zur Ausschmückung der Skulpturwerke an der Außenseite ihrer Gebäude und zur Verzierung mancher Statuen. Plinius führt an, die Römer haben nach der Zerstörung Karthago's angefangen, die Decken ihrer Tempel und Paläste zu vergolden, dieser Luxus habe sich so rasch verbreitet, daß nach verhältnißmäßig kurzer Zeit selbst verhältnißmäßig arme Leute die Wände, Gewölbe und Decken ihrer Wohnungen mit Gold belegt hätten. Plinius sagt ferner, eine Unze Gold sei zu 750 Blättern ausgeschlagen, von denen jedes vier Finger im Quadrat groß gewesen sei. Lucretius verglich das römische Blattgold mit dem Gewebe der Spinnen und Martial beschrieb es als nur wenig schwerer als der Rauch, und dennoch muß das Blattgold nach Plinius' Bericht mehr als dreimal stärker gewesen sein als das, welches man jetzt anfertigt.

Wir haben schon oben der großen Dehnbarkeit des Goldes erwähnt; bei verschiedenen Versuchen hat man gefunden, daß man einen Gran Gold zu einer Ausdehnung von 57 Quadratzoll aushämmern könne, und daß dieselbe Menge Silber auf 98 Quadratzoll gebracht werden könne. Wenn man das Gewicht eines Cubikzolls Gold zu 4800 Gran annimmt, so findet man, daß dieses Blatt nur $^1/_{367000}$ Zoll stark sei oder ungefähr 1200 Mal dünner wie gewöhnliches Druckpapier. Wenn man daher 367000 Goldblätter über einander schichten wollte, so würden sie nicht mehr als einen Zoll hoch sein, während dieselbe Anzahl Druckbogen eine Säule von 100 Fuß Höhe bilden würden. Obgleich man eine gleiche Gewichtsmenge Silber über eine größere Oberfläche ausdehnen kann, so ist doch das Blattsilber stets bedeutend stärker als das Blattgold, weil das specifische Gewicht des Silbers niedriger als das des Goldes ist. Für den gewöhnlichen Gebrauch macht man das Blattgold aber nie schwächer als $^1/_{290000}$ bis $^1/_{220000}$ Zoll.

Man findet häufig die Angabe, daß zur Darstellung des Blattgoldes nur ein vollkommen feines Gold dienen könne, weil das Gold durch die Legirung zu hart werden und seine Dehnbarkeit verlieren würde. Dieses ist aber durchaus nicht der Fall, man pflegt das Gold je nach der Farbe, welche man dem Blattgolde zu ertheilen wünscht, mit Kupfer oder Silber in verschiedenen Proportionen zu versetzen. Ein Londoner Goldschläger brachte Blattgold in zwölf verschiedenen Abstufungen der Farbe vom Rothen bis zum Gelblichweißen zur Weltausstellung. Für die tiefen Farben war das Gold mit 12 bis 16 Gran Kupfer pro Unze legirt; die mittleren Töne enthielten von 12 bis 20 Gran Silber und 6 bis 8 Gran Kupfer; die helleren Töne bestanden aus 48 Gran Silber pro Unze bis zu fast reinem Silber.

Zur Anfertigung des Blattgoldes gießt man das Gold zuerst in Zaine, indem man es in einem Graphittiegel bis zu einer höheren Temperatur, als zur Schmelzung erforderlich ist, erhitzt und das flüssige Metall in eine mit Fett ausgestrichene eiserne Form gießt. Durch die stärkere Erhitzung soll die Dehnbarkeit des Goldes bedeutend gesteigert werden. Die Barren oder Zaine sind meistens $^3/_4$ Zoll breit und wiegen 2 Unzen; nach dem Erstarren nimmt man sie aus den Formen und läßt sie zwischen heißer Asche abkühlen, wobei die Asche das Fett fortnimmt. Der Zain wird meist erst ausgehämmert und dann ausgewalzt; die englischen Goldschläger umgehen aber die erste Operation und bringen den Zain gleich zwischen ein Paar polirte Stahlwalzen, die einander nach und nach so nahe gebracht werden, daß sie den Goldbarren in ein Blechband von $1^1/_2$ Zoll Breite und 10 Fuß Länge pro Unze bringen. Hierdurch wird der Zain so weit ausgedehnt, daß seine Oberfläche 960 Quadratzoll und seine Dicke $^1/_{800}$ Zoll beträgt. Die nächste Operation ist das Schlagen oder Hämmern, wozu der Goldstreifen, nachdem er im Feuer angewärmt worden ist, zuerst in Stücke von je einem Quadratzoll Oberfläche, die ungefähr 6 Gran wiegen, zerschnitten wird; je 160 solcher Stücke werden in die Quetsche oder Quetschform gebracht. Diese Form besteht aus einem Stapel von Pergamentblättern; man legt dabei zwischen jedes Goldblatt zwei Blätter Pergament und läßt unten und oben wenigstens 25 Blätter Pergament frei, ohne Gold dazwischen zu bringen. In neuerer Zeit hat man sich mit Vortheil statt des Pergaments eines eigenen zähen Papiers bedient, welches in Frankreich für diesen Zweck angefertigt wird und von dort bezogen werden kann. Die Form wird in ein aus zwei Hälften bestehendes Futteral von starkem Pergament gesteckt, darauf schlägt man die Quetschform mit einem 17 Pfd. schweren Hammer auf einem Marmor- oder Granitblock, der entweder in die Erde versenkt oder in einem starken Gestell befestigt ist. Dabei sind drei Seiten des Blocks mit hölzernen Leisten umgeben, während an der vierten ein lederner Schurz befestigt ist, den der Schläger über seinen Schooß ausbreitet, um alle Goldtheilchen, die aus der Form hervordringen würden, aufzufangen. Der Hammer hat einen kurzen Stiel, er wird von dem Schläger mit der einen Hand geschwungen, während die andere Hand die Form unablässig umdreht, um die Kraft des Hammers so gleichförmig wie möglich auf die ganze Masse des Goldes wirken zu lassen. Der Hammer prallt durch die Elasticität der Form zurück, wodurch die Arbeit sehr erleichtert wird.

Nach ungefähr 20 Minuten langem Schlagen werden die Goldblätter die Größe der Blätter der Form erreicht haben; sie werden dann mit einer hölzernen Zange herausgenommen und auf einem ledernen Kissen mit einem Messer in vier gleich große Theile, Quartiere, geschnitten. Die Quartiere kommen dann in eine andere Form, die Lothform, welche aber aus

Goldschlägerhaut besteht. Die Goldschlägerhaut ist die Oberhaut des Blinddarms vom Ochsen; diese wird zuerst mit den beiden inneren Seiten feucht auf einander gelegt und gepreßt, wodurch sie sich zu einem einzigen Stück vereint; dieses wird mit Alaunlösung gewaschen, mit Hausenblasenlösung und nach dem Trocknen mit Eiweiß überzogen, zwischen Papier geschlagen und gepreßt, um das Fett zu entfernen, und endlich getrocknet. Die Goldschlägerhaut wird mit feinstem gebrannten Gips bestreut, um das Anhaften des Goldes zu verhüten; sie wird in entsprechend große Stücke geschnitten und mit den Quartieren zur Lothform vereint. In dieser legt man nun zwischen jedes Blatt Gold ein Blatt Goldschlägerhaut. Die Form wird wieder in ein Futteral gesteckt und auf dieselbe Weise wie vorher geschlagen, bis die Goldblätter nahezu die Größe der Form erlangt haben, was nach ungefähr zwei Stunden erreicht ist. Man bedient sich dabei eines leichteren Hammers von nur 9 bis 10 Pfd. Gewicht. Während dieses Schlagens nimmt man die Form häufig aus einander, bringt dabei die inneren Schichten nach außen und die oberen und unteren nach innen, um die Ausdehnung der einzelnen Blätter gleichförmiger zu machen.

Die Form wird darauf wieder geöffnet und die einzelnen Blätter auf einem Lederpolster wieder in vier Stücke zerschnitten. Das nun schon sehr dünne Gold legt sich leicht an Stahlklingen an, man nimmt daher zum Zerschneiden zwei Stücke sehr scharf abgekantetes Rohr, welche kreuzweis auf einem Brette befestigt sind; indem man damit auf die Blätter drückt, lassen sie sich leicht zertheilen. Man erhält so 2400 Stücke, welche zu je 800 in die dritte Form, die Dünnschlagform aus feinstem Goldschlägerhäutchen gebracht und von Neuem geschlagen werden. Dieses bildet die letzte und schwierigste Operation. Die Größe der einzelnen Blätter der Form beträgt 5 Zoll im Quadrat. Die Feinheit des zu erzielenden Blattgoldes hängt wesentlich von der richtigen Beschaffenheit der Goldschlägerhaut und von der Geschicklichkeit des Schlägers ab. Der Hammer ist nur 7 Pfd. schwer; nach einem zweistündigen Schlagen hat das Gold nur noch eine Stärke von $^1/_{150000}$ Zoll und fängt an die Lichtstrahlen durchfallen zu lassen. Das reine oder nur sehr wenig legirte Gold erscheint, wenn man es gegen das Licht hält, grünlich, das silberhaltige Gold mehr violett. Wenn man dann noch zwei Stunden fortfährt zu schlagen, so erreicht das Gold den Grad der Ausdehnung, welchen man gewöhnlich dem Blattgold zu geben pflegt. Durch das dreimalige Schlagen und das zweimalige Zerschneiden wird die Oberfläche des Goldes um 190 Mal größer als nach dem Auswalzen, oder 1 Unze Gold bedeckt eine Fläche von 100 Quadratfuß. Man könnte die Blätter noch weiter ausschlagen, dieses würde aber keinen Vortheil bringen und die darauf verwendeten Kosten nicht decken, da die zu dünnen Blättchen für den Gebrauch untauglich würden. Nach dem letzten Schlagen hebt man die Blätter einzeln mit einer feinen Zange von weißem Holz aus der Form, legt sie sorgfältig auf ein ledernes Polster, beseitigt alle schadhaften und schneidet die Kanten der fehlerfreien Blätter mit einem im Viereck aufgenagelten scharfkantigen Holz in gleich große Stücke, welche zu je 25 zwischen die Blätter eines mit rothem Oker bestäubten Buches gelegt und so in den Handel gebracht werden.

Der Abfall oder die Krätze, Schawine, beträgt meistens die Hälfte von der Menge des angewendeten Goldes; man schmilzt ihn entweder wieder ein oder verwerthet ihn als ächte Goldbronze, Malergold oder Muschelgold.

In neuerer Zeit hat man die schwierige Arbeit des Goldschlagens durch Maschinenkraft auszuführen gesucht, und es unterliegt auch wohl keinem Zweifel, daß dieses immer mehr geschehen wird, da man, worüber schon Erfahrungen vorliegen, damit ein sehr gutes Resultat erzielen kann.

Vergolden. Diese Kunst besteht darin, die Oberfläche von hölzernen, metallenen und anderen Gegenständen theils zur Verzierung, theils zum Schutz gegen atmosphärische Einflüsse mit einer dünnen Goldschicht zu überziehen. Das Vergolden geschieht nach sehr verschiedenen Methoden, die man in folgende drei Classen gruppiren kann:

1) Die mechanische Vergoldung mit Blattgold, für Holz, Leder u. dergl.;

2) die chemische Vergoldung, bei der man wieder die nasse und die Feuervergoldung unterscheidet;

3) die galvanische Vergoldung.

A. Mechanische Vergoldung. Sie geschieht auf zwei verschiedene Weisen, als Wasser- oder Leimvergoldung, und als Oelvergoldung. Als ein Beispiel der Leimvergoldung wollen wir hier die Darstellung eines Spiegelrahmens beschreiben. Der Vergolder erhält eine circa 12 Fuß lange mit dem erforderlichen Schnitzwerk oder mit einfachen Gesimsen verzierte Leiste, die er durch mehrere Leimanstriche für die Vergoldung vorbereitet. Zuerst giebt man einen Ueberzug von schwachem Leimwasser, mit etwas Schlämmkreide vermischt. Nach dem Trocknen des Leimes untersucht man die Leiste sorgfältig, um sich zu überzeugen, daß das Ganze gleichmäßig überzogen ist; sollten sich dabei einzelne Löcher oder nicht zur Zeichnung gehörende Vertiefungen im Holze finden, so füllt man diese mit einer Mischung einer concentrirten Leimlösung und Schlämmkreide von der Consistenz des gewöhnlichen Glaserkitts aus. Darauf folgen nach einander wenigstens 4 bis 5 Anstriche mit einer ähnlichen Mischung, die aber mit bedeutend dickerem Leimwasser angefertigt wird; zwischen jedem Anstrich läßt man so viel Zeit verfließen, daß der vorhergehende vollkommen ausgetrocknet ist; ehe dieses aber eingetreten ist und so lange der Ueberzug noch weich ist, arbeitet man die Verzierungen mit verschieden geformten Meißeln oder Grabsticheln nach, damit diese ihre Schärfe und die richtigen Umrisse der Form behalten. Manchmal giebt man zwei Leimanstriche unmittelbar nach einander, ohne den vorhergehenden trocknen zu lassen, und bildet dann aus der dicklichen Masse diese scharfen Kanten nach. Durch dieses Verfahren, welches namentlich in England üblich ist, erreicht man einen großen Vortheil, denn viele unserer Vergolder geben häufig die sämmtlichen, oft 10 bis 12 Leimanstriche nach einander, die ganze Bildhauerarbeit

wird dadurch aber verschmiert und bedarf nachher einer gründlichen Ausbesserung — Repariren —, welche nicht erforderlich ist, wenn man gleich während des Anstreichens für eine Conservirung der Zeichnung sorgt. Der Ueberzug oder Grund ist dann $1/16$ bis $1/12$ Zoll stark, man putzt alles an den Seiten Uebergeflossene ab und glättet die Oberfläche durch Schleifen mit Schachtelhalm und darauf mit feinem Glaspapier. Dieses Abschleifen wird außerordentlich vereinfacht, wenn man nur einfache Gesimsleisten zu vergolden hat, diese braucht man nur durch ein Zieheisen passiren zu lassen, um eine völlig glatte Oberfläche zu erhalten. Ganz ähnlich verfährt man bei solchen Rahmen, bei denen die Verzierungen aufgeleimt werden, die ganze Leiste wird fertig grundirt und geschliffen und darauf erst die aus Schlämmkreide und Leim in Formen gepreßten Verzierungen aufgeklebt.

Die Leiste ist nun so weit fertig, um das Poliment, einen Anstrich von Pfeifenthon, Ocker, Graphit, Talg und Ochsenblut, zu erhalten. Diese Mischung, welche fertig im Handel in Form einer Masse von der Consistenz einer weichen Butter zu haben ist, wird mit dünnem Leimwasser angemacht und, so lange sie noch warm ist, mit einem Pinsel aufgetragen. Nach Karmarsch*) bereitet man das Poliment aus 1 Pfd. rothem Bolus, 4 Lth. Blutstein und 4 Lth. Graphit, welche einzeln mit Wasser feingerieben, dann mit einem Eßlöffel voll Baumöl vermengt und wieder verrieben und endlich in dünnem, klarem Pergamentleim verrührt werden.

Die nächste Operation ist das Vergolden, zu welcher verschiedene Werkzeuge erforderlich sind, — ein ledernes Kissen, auf welches das Blattgold gelegt wird, ein scharfes Stahlmesser, um die Blätter in verschieden große Stücke zu zerschneiden, und ein Dachshaarpinsel, um das Gold aufzulegen. Diesen Pinsel stellt man sich dar, indem man zwei Kartenblätter zusammenleimt und an einem Ende die obere Kante einer platten Schicht Dachshaare dazwischen klemmt; man läßt dabei die Haare 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lang herausstehen. Nachdem der Vergolder einige Zoll der Leiste mit Wasser schwach angefeuchtet und fein Blattgold in Streifen geschnitten hat, die jedesmal so lang sind, wie die Leiste breit ist, berührt er einen Streifen des Blattgoldes mit seinem Pinsel, breitet ihn damit auf der angefeuchteten Stelle gleichmäßig aus und fährt auf diese Weise fort, bis die ganze Leiste vergoldet ist, die dann zum Trocknen bei Seite gelegt wird.

Die letzte Operation ist das Poliren, welches geschieht, indem man kräftig mit einem geschliffenen Feuerstein oder Agat über die Vergoldung fährt. Dieses erhöht ihren Glanz bedeutend und beschädigt die Goldblätter nicht, weil der Grund weich genug ist, um etwas nachzugeben. Die Theile, welche matt erscheinen sollen, werden nicht mit dem Polirstein berührt, diese überstreicht man nach dem Trocknen mit schwachem Leimwasser und wischt dann das Gold sorgfältig mit weicher Baumwolle ab.

*) Handb. der mechanischen Technologie 1, 831.

Bei reich verzierten Gegenständen bedient man sich der Oelvergoldung. Diese wird auf zwei wesentlich verschiedene Weisen ausgeführt. Der Rahmen kommt fertig zubereitet, nicht in Form einer Leiste, mit sämmtlichen Ornamenten versehen in die Hände des Vergolders. Nach dem einen Verfahren giebt man zuerst mehrere Ueberzüge mit weißem Leimgrund, dem man außer der Schlämmkreide etwas Pfeifenthon hinzufügt, überstreicht ihn zweimal mit dickem Leimwasser und trägt dann den Goldgrund, der aus gekochtem Leinöl und Ocker besteht, sorgfältig mit einem Pinsel auf. Nach 6 bis 8 Stunden ist der Goldgrund ziemlich abgetrocknet und zur Aufnahme des Blattgoldes geeignet, welches auf dieselbe Weise wie bei der Leimvergoldung aufgelegt wird; man feuchtet die zu vergoldenden Stellen aber nicht an, da das Oel die Befestigung des Goldes bewirkt. Die Blätter werden mit Baumwolle leise betupft und in die tief eingeschnittenen Verzierungen mit einem Pinsel eingedrückt. Dabei zerreißen die Blätter gewöhnlich und lassen unbedeckte Stellen zum Vorschein kommen; um auch diese mit Gold zu überziehen, streicht man dort, nachdem der ganze Rahmen fertig geworden ist, mit einem feinen Pinsel noch eine Spur Goldgrund auf und legt ein frisches Blatt darauf. Nach dem Trocknen wird alles überschüssige Gold mit einem Pinsel abgebürstet, die Vergoldung, wie oben beschrieben ist, polirt und schließlich überzieht man die Vergoldung mit Leimwasser oder besser mit fettem Copalfirniß.

Nach einem anderen Verfahren giebt man gar keinen Leimgrund, sondern überstreicht das Holz mit in Leinöl abgeriebenem Bleiweiß, welches mit so viel Terpentinöl verdünnt ist, daß die Mischung vollkommen flüssig ist; dies wird 10 bis 12 Mal nach jedesmaligem Trocknen wiederholt und die Oberfläche mit feinem Bimsteinpulver und Tuch abgeschliffen. Darauf überzieht man diesen Grund mit einem Firniß von 4 Th. Schellack, 2 Th. Sandarach, 1 Th. Mastix, 30 Th. Weingeist, oder 8 Th. Schellack, 2 Th. Sandarach, 1 Th. venetianischem Terpentin, 50 Th. Weingeist, schleift und polirt mit geschlämmtem Tripel, Wasser und wollenem Zeug. Das nun folgende Vergolden muß in einem sehr warmen staubfreien Zimmer vorgenommen werden und wird auf die Weise verrichtet, daß man mit einer sehr weichen Bürste äußerst dünn den Goldgrund aufstreicht, die ganze Oberfläche mit Goldblättern belegt, diese theils mit Baumwolle, theils durch Streichen mit dem Dachspinsel andrückt und nun mehrere Tage Zeit zum Trocknen läßt. Die Vollendung und der Glanz wird durch Firnissen gegeben. Man streicht nämlich einen Weingeist-Goldfirniß (2 Th. Könerlack, 2 Th. Mastix, 1 Th. Gummigutt, 14 Th. Weingeist; — oder 2 Th. Körnerlack, 4 Th. Sandarach, 4 Th. Elemi, 2 Th. Gummigutt, 2 Th. Drachenblut, 1 Th. Curcuma, 45 Th. Weingeist; — oder 4 Th. Schellack, 4 Th. Sandarach, 2 Th. Mastix, 5 Th. venetianischen Terpentin, 1 Th. Kolophonium, 4 Th. Drachenblut, 4 Th. Gummigutt, 70 Th. Weingeist; — oder 2 Th. Schellack, 2 Th. Körnerlack, 2 Th. Orlean, 6 Th. Gummigutt, 1 Th. Saffran, 15 Th. Weingeist) auf und darüber zwei oder drei Lagen hellen, fetten Copalfirniß,

welchen letzteren man mit Tripel und endlich mit Haarpuder polirt (Karmarsch).

Eine andere Verwendung des Blattgoldes ist in der Buchbinderei und Portefeuillearbeit. Die ledernen Rücken oder Decken werden zuerst mit Hausenblasenlösung oder in Wasser gelöstem Eiweiß überstrichen. Dieses läßt man trocknen und reibt, eben bevor man das Gold auflegen will, das Leder mit einem ganz wenig fettig gemachten Tuche ab. Das Fett veranlaßt ein Anhaften des Goldblattes, welches über die ganze zu vergoldende Fläche ausgebreitet wird. Man befestigt das Gold endlich, indem man mit einem messingenen Stempel, in den die Verzierungen eingeschnitten sind und der über einer Spirituslampe oder Gasflamme gewärmt wird, kräftig auf das Goldblatt drückt. Bei kleinen Gegenständen geschieht es mit der Hand, bei größeren in einer Schrauben- oder Hebelpresse. Der Stempel braucht nur einen Augenblick mit dem Golde in Berührung zu bleiben, er wird darauf sofort wieder abgenommen, worauf man das überflüssige Gold abbürstet. Die in Zeug gebundenen Bücher werden auf dieselbe Weise behandelt, doch mit der Ausnahme, daß man sie nicht mit Hausenblasen- oder Eiweißlösung bestreicht. Zum Vergolden der Kanten der Blätter beschneidet man das Papier zuerst in der Presse höchst sorgfältig und polirt den Schnitt mit dem Polirstein, nachdem man vorher etwas Eiweiß oder Hausenblase aufgetragen hat. Vor dem Vergolden überwischt man die Fläche mit einem etwas fettigen Tuche, legt das Blattgold auf und polirt nun von Neuem mit Blutstein oder Agat.

B. Chemische Vergoldung. Einzeln vergoldet man zwar auch Metalle nach der oben angegebenen Methode, es geschieht dann aber mehr, wenn man durch das Gold z. B. Verzierungen auf Oelanstrichen, wie bei eisernen Treppengeländern u. dgl. anbringen will; ungleich häufiger wendet man aber bei Metallen, deren ganze Oberfläche man fest und dauerhaft mit Gold überziehen will, die chemische Vergoldung an. Hier unterscheidet man wieder die Feuervergoldung, wobei das Gold in Form eines Amalgams aufgetragen wird, und die nasse Vergoldung, bei der das Gold durch das andere Metall aus seiner Lösung gefällt wird.

1) Feuervergoldung. Sie besteht darin, daß man auf das vorher gereinigte Metall den Goldamalgam aufträgt und durch Hitze das Quecksilber verflüchtigt, wobei das Gold in Form eines zusammenhängenden Niederschlages zurückbleibt. Zu diesem Verfahren eignet sich die Bronze am besten, man kann aber auch aus gewöhnlichem Messing gefertigte Gegenstände sehr vortheilhaft vergolden; man zieht jetzt jedoch meistens eine Legirung von Kupfer, Nickel und Zink vor, in welcher man die Verhältnisse so nehmen kann, daß die Legirung schon nahezu das Ansehen des Goldes hat. Zur Darstellung des Amalgams erhitzt man eine Quantität Gold, welches entweder fein gekörnt oder in Bleche ausgewalzt ist, in einem Tiegel so weit, bis es schwach rothglühend wird, und schüttet es dann in Quecksilber, welches bis nahe zum Sieden gebracht ist. Das Verhältniß des Quecksilbers zum Golde ist gewöhnlich wie 6—8 : 1. Das Quecksilber wird dann noch im Feuer so lange mit einem eisernen Stabe gerührt, bis alles Gold gelöst ist. Man entfernt darauf den Tiegel vom Feuer und gießt den flüssigen Inhalt desselben sofort in kaltes Wasser, um ihn möglichst rasch abzukühlen, da dadurch eine Krystallisation des Amalgams vermieden wird. Der Amalgam wird zur Entfernung alles überflüssigen Quecksilbers in einem Beutel von Gemsenleder ausgepreßt. Der im Beutel zurückbleibende Amalgam besteht aus nahezu 33 Th. Gold und 67 Th. Quecksilber und bildet eine gelblich weiße Masse von der Consistenz der Butter. Das ausgepreßte Quecksilber enthält auch eine nicht unbeträchtliche Menge Gold, man kann es entweder selbst zum Vergolden gebrauchen, wobei dann aber nur eine sehr schwache Goldschicht zurückbleibt, oder man kann es zur Darstellung neuer Quantitäten Amalgam verwenden.

Die Vergoldung haftet nur auf einer vollkommen reinen metallischen Oberfläche; es sind daher vor dem Auftragen des Amalgams verschiedene Operationen erforderlich, welche die Verbindung der Metalle befördern. Die erste Operation besteht darin, daß man die Gegenstände ausglüht, um sie von anhängendem Fett zu befreien; sie bedecken sich dabei mit einer Oxydschicht, welche durch eine zweite Operation, das Gelbbrennen, beseitigt wird. Zu dem Zweck werden die Gegenstände in Salpetersäure oder eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure — Beize — getaucht, welche die metallischen Oxyde auflöst und zu gleicher Zeit das Metall an der Oberfläche angreift, wodurch es ein mattes Ansehen erhält. In den kleinen, durch die Einwirkung der Säure auf das Metall gebildeten Poren lagert sich eine größere Menge Amalgam ab, wie auf einer glänzenden Fläche, die Vergoldung wird daher um so stärker ausfallen, je kräftiger man beizt. Nachdem die Säure hinreichend gewirkt hat, was ein geschickter Arbeiter sofort an dem Aussehen des Arbeitsstücks erkennt, spült man dieses wiederholt in Wasser ab und taucht es dann in Wasser, worin es so lange verweilt, bis man es weiter verarbeiten kann. In einer dritten Operation wird eine dünne Schicht Quecksilber auf dem Metall abgelagert, wodurch die Verbindung sehr erleichtert wird. Es geschieht, indem man die Gegenstände mit einer in Quickwasser getauchten Kratzbürste abreibt. Dieses Quickwasser stellt man dar, indem man 100 Th. Quecksilber in 110 Th. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., die mit 25 Th. Wasser verdünnt ist, in der Kälte löst. Das Metall wirkt dabei zersetzend auf das Quecksilbersalz, indem Quecksilber metallisch niedergeschlagen wird, während sich dafür ein Theil des anderen Metalls auflöst, ganz auf dieselbe Weise, wie ein blankes Eisenblech aus einer Lösung von Kupfervitriol das Kupfer fällt. Der Amalgam wird dann, ohne das Arbeitsstück vorher zu waschen, rasch mit einer Kratzbürste gleichmäßig auf die metallische Oberfläche aufgetragen und haftet sehr fest daran. Manchmal umgeht man die dritte vorbereitende Operation und vereinigt sie mit dem Auftragen des Amalgams. Man taucht dann eine Kratzbürste von Messingdraht zuerst in das Quickwasser, streicht darauf damit über einen Klumpen des Amalgams und reibt so beides gleichzeitig auf das Metall und fährt damit fort, bis man eine hinreichende Menge Amalgam aufgebracht hat.

Darauf wäscht man die Lösung des Quecksilbersalzes ab, trocknet zwischen erwärmten Sägespänen und setzt die Arbeitsstücke auf einem Rost liegend der Hitze glühender Holzkohlen aus, wobei man die Temperatur bis zur Verdampfung — Abrauchen — des Quecksilbers steigert. Die Hitze darf nicht höher gesteigert werden, als gerade zur Beseitigung des Quecksilbers erforderlich ist; man dreht während der Erhitzung die Arbeitsstücke häufig um, um sie an allen Stellen gleichmäßig zu erwärmen. Von Zeit zu Zeit entfernt man sie vom Feuer, legt sie in seine durch einen stark gepolsterten Handschuh geschützte linke Hand und verbreitet den Amalgam gleichmäßig mittelst eines langhaarigen groben Pinsels über die Oberfläche. Das Arbeitsstück wird darauf wieder über das Feuer gelegt und dieselben Operationen so lange wiederholt, bis alles Quecksilber verflüchtigt ist, was man daran erkennt, daß die Außenseite matt gelb erscheint und daß ein darauf fallender Wassertropfen ein eigenthümlich zischendes Geräusch hervorbringt.

Die Oberfläche ist nun mit einer Goldschicht bedeckt, die für alle gewöhnlichen Zwecke ausreichend stark ist; für besonders werthvolle Gegenstände wendet man eine doppelte oder dreifache Vergoldung an, indem man von Neuem Quickwasser und Amalgam aufträgt und das Quecksilber abrauchen läßt. Es fehlt der Vergoldung noch der Glanz, man bringt diesen durch Abbürsten mit der in Essig getauchten Kratzbürste und darauf folgendes Poliren mit dem Polirstahl hervor. Die Farbe der so erhaltenen Vergoldung ist gelblich, um sie zu erhöhen, bedeckt man die Gegenstände mit Glühwachs, bringt sie damit wieder über den Ofen und erhitzt sie so weit, bis das Wachs abgebrannt ist. Das Glühwachs ist eine Mischung von Wachs, Ocker, Grünspan, Kupferasche, Alaun, Eisenvitriol und Borax in folgenden Verhältnissen:

32 Th. gelbes Wachs, 3 Th. rother Bolus, 2 Th. Grünspan, 2 Th. Alaun; — oder 32 Th. Wachs, 24 Th. Röthel, 4 Th. Grünspan, 4 Th. Kupferasche, 4 Th. gebrannter Alaun; — oder 32 Th. Wachs, 18 Th. Röthel, 18 Th. Grünspan, 6 Th. Kupferasche, 2 Th. gebrannter Borax; — 96 Th. Wachs, 48 Th. Röthel, 2 Th. Kolkothar, 32 Th. Grünspan, 20 Th. Kupferasche, 32 Th. Zinkvitriol, 16 Th. Eisenvitriol, 1 Th. Borax; — oder 36 Th. Wachs, 18 Th. Röthel, 18 Th. Grünspan, 8 Th. Kupferasche, 18 Th. Zinkvitriol, 6 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Borax. Das Wachs wird zuerst geschmolzen, dann rührt man die übrigen Stoffe fein gepulvert hinein (Karmarsch).

Sobald das Wachs aufhört zu brennen, taucht man die Arbeitsstücke in kaltes Wasser, um sie abzulöschen, reibt sie mit der Bürste ab und giebt ihnen endlich mit dem Polirstahl den höchsten Glanz. Früher bediente man sich allgemein zum Poliren des Blutsteins, dieser wird jetzt aber mehr und mehr vom Polirstahl verdrängt.

Die Theile, welche matt erscheinen sollen, behandelt man auf ähnliche Weise, wie es oben beim Färben der Goldwaaren beschrieben ist (S. 1500). Man taucht aber die Gegenstände nur dann in die Farbe, wenn ihre ganze Oberfläche matt erscheinen soll; gewöhnlicher polirt man einen Theil derselben und mattirt einen anderen. In diesem Falle bedeckt man die Stellen, welche später glänzend scheinen sollen, mit einem Brei von Gummi, Zucker, Kreide und Wasser, läßt diesen trocken werden und erhitzt dann so weit, bis die Mischung sich schwärzt — Aussparen —; die nicht damit bedeckten Stellen werden mit einem vorher in seinem Krystallwasser geschmolzenen Salzgemenge aus 8 Th. Salpeter, 5 Th. Alaun und 7 Th. Kochsalz bedeckt und damit so weit erhitzt, bis die Krystallkruste flüssig wird, worauf man sie sogleich in kaltes Wasser taucht. Die Salze lösen sich darin und die Aussparung fällt ab. Der nun fertige Gegenstand wird in schwache Salpetersäure getaucht, in Wasser abgespült und endlich zwischen Sägespänen getrocknet.

Die Feuervergoldung ist eine höchst gefährliche Operation; wenngleich kaum ein plötzlicher Unglücksfall dabei eingetreten ist, so hat doch wohl Mancher durch die Einathmung der überaus giftigen Quecksilberdämpfe Gesundheit und Leben eingebüßt. Man sollte daher bei dieser Arbeit alle nur erdenklichen Vorsichtsmaßregeln anwenden, um sich vor dem Einfluß dieses Giftes zu schützen. Am zweckmäßigsten erreicht man es wohl dadurch, daß man zum Abrauchen einen eigenen Behälter hat, in den man den Windofen stellt; dieser Raum sollte von allen Seiten mit Schiebefenstern umgeben sein und oben mit einem kräftig ziehenden Schornstein in Verbindung stehen. Die Fenster müssen dann so weit wie möglich geschlossen sein, nur zum Einbringen und zur Bewegung der Arme bleibt ein Raum frei, so daß stets der Mund weit über dieser Oeffnung sich befindet. Bei der Einrichtung eines solchen Apparats hat man dann nur namentlich darauf zu achten, daß der Schornstein, in welchen er mündet, durch ein in denselben mündendes Feuer stets warm gehalten werde, weil sonst namentlich im Sommer durch den Schornstein ein Rückzug eintreten könnte, wodurch die Dämpfe, statt fortgeführt zu werden, in den Arbeitsraum getrieben werden würden. Besser würde es zwar noch sein, wenn man die Feuervergoldung ganz aufgeben wollte und sich statt des Quecksilbers des galvanischen Stroms bediente, wodurch man nicht allein ein wenigstens eben so schönes Product erhält, sondern auch die Kosten des Quecksilbers spart und seine eigene und die Gesundheit seiner Arbeiter schont.

2) Die Vergoldung auf nassem Wege. Die am häufigsten angewendete Methode ist die durch den Goldsud, welche Elkington in Birmingham im Jahre 1837 patentirt wurde. Nach der Beschreibung des Patentträgers bereitet man die Vergoldungsflüssigkeit, indem man 10 Lth. feines Gold in einer Mischung von 42 Lth. Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. und 28 Lth. Salzsäure von 1,15 spec. Gew. löst, die Flüssigkeit so lange im Kochen erhält, bis keine braunen Dämpfe mehr erscheinen, oder sie besser im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Den Rückstand löst man in Wasser, filtrirt von etwa ausgeschiedenem Chlorsilber ab und verdünnt so weit, daß man 40 Pfd. Lösung erhält, welche man dann mit 20 Pfd. saurem kohlensaurem Kali vermischt und zwei Stunden lang kocht. Nach Schubarth löst man Goldchlorid in dem 130-

fachen Gewicht des angewendeten Goldes destillirten Wassers auf, setzt ein 7-faches Gewicht saures kohlensaures Kali oder ein 11-faches Gewicht saures kohlensaures Natron hinzu und verfährt auf dieselbe Weise. Nachdem die Flüssigkeit zwei Stunden lang gekocht hat, hat sich ihre gelbliche Farbe in eine grünliche verwandelt, sie ist dann in einem zum Vergolden geeigneten Zustande. Man hängt die Gegenstände an Messingdrähten befestigt in das kochende Goldbad und kann sie schon nach wenigen Secunden vollkommen vergoldet herausnehmen. Die Dauer richtet sich je nach dem Gehalt des Bades; ist dieses frisch, so ist die Vergoldung in wenigen Secunden beendet, ist ihm aber schon der größte Theil des Goldes entzogen, so muß man längere Zeit eintauchen, um den gewünschten Effect zu erreichen. Ein sehr wesentliches Bedingniß zum Gelingen des Processes besteht darin, daß die Gegenstände vollkommen gereinigt seien und entweder gelb gebrannt sind, wenn sie matt erscheinen sollen, oder vorher sorgfältig polirt sind, wenn man eine glänzende Vergoldung zu erlangen wünscht.

Aus Neusilber, Platin oder Silber gearbeitete Gegenstände taucht man an Zinkdraht befestigt in dieses Bad ein und erhält dann eine eben so schöne Vergoldung wie auf Kupfer oder Bronze.

Miller erklärt den chemischen Vorgang bei diesem Verfahren auf folgende Weise. Das Goldchlorid giebt einen Theil seines Chlors an das Kali ab und bildet Chlorkalium und chlorsaures Kali, das zurückbleibende Goldchlorür zersetzt sich mit dem Kupfer, wobei metalliches Gold abgeschieden und Kupferchlorid gebildet wird, welches aber sofort vom kohlensauren Kali in Chlorkalium und kohlensaures Kupferoxyd verwandelt wird, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{6\,AuCl_3}_{\text{Goldchlorid.}} + \underbrace{6KO}_{\text{Kali.}} + \underbrace{12Cu}_{\text{Kupfer.}} = \underbrace{12CuCl}_{\text{Kupferchlorid.}} + \underbrace{5KCl}_{\text{Chlorkalium.}}$$
$$+ \underbrace{KO.ClO_5}_{\text{Chlorsaures Kali.}} + \underbrace{6Au}_{\text{Gold.}}$$

Während des Kochens scheidet sich ein goldhaltender Niederschlag am Boden des Gefäßes aus, man gewinnt den Goldgehalt desselben wieder, wenn man zuletzt, wenn die Flüssigkeit sich nicht mehr zum Vergolden eignet, das Ganze mit einem Ueberschuß von Salzsäure versetzt, worin der Niederschlag löslich ist, und dann entweder Eisenvitriol zugiebt oder nach Schubarth*) mit Alkohol kocht.

C. Die galvanische Vergoldung. Dieses Verfahren, welches die übrigen jetzt fast ganz verdrängt hat, läßt sich nicht allein auf Metall, sondern auf Gips, Holz und andere Substanzen anwenden, wenn man ihre Oberfläche nur mit Graphit bedecken oder mittelst der Parke'schen Phosphorlösung eine Spur von Silber darauf niederschlagen kann. Diese Methode haben wir im Art. Galvanoplastik ausführlich beschrieben und können daher hier auf das dort Gesagte verweisen (s. S. 1193).

Die Vergoldung von Eisen und Stahl gelingt durch Behandlung mit Amalgam sehr schlecht, da es kaum möglich ist, die Oxydation des Metalls während des Abrauchens des Quecksilbers zu vermeiden, und da die Härte der Schwert- und Dolchklingen, welche gewöhnlich mit vergoldeten Verzierungen bedeckt werden, durch das Erhitzen verloren geht. Bei sehr vorsichtiger Behandlung läßt sich diese Vergoldung ausführen, sie ist dann aber weder glänzend, noch dauerhaft.

Eine andere ebenfalls nicht dauerhafte Vergoldung des Eisens und Stahls bewirkt man mit einer ätherischen Lösung von Goldchlorid. Diese stellt man dar, indem man vollkommen neutrales, also von jedem Säureüberschuß befreites Goldchlorid in wenig Wasser löst und dann ein doppeltes Volum Aether hinzufügt. In einem wohl verschließbaren Gefäße schüttelt man beides kräftig um, der Aether entzieht dann das Goldchlorid der wäßrigen Lösung. Nach einiger Ruhe trennen sich beide in zwei Schichten, die obere gießt man vorsichtig ab, sie ist die Chlorgoldlösung, die untere ist fast reines Wasser. Der Stahl wird mit feinstem Smirgel und Weingeist gereinigt und dann mit der Goldlösung mittelst eines weichen Pinsels bestrichen. Der Aether verdampft rasch, läßt dabei das Gold in metallischer Form zurück und der Gegenstand braucht nur mit Wasser abgespült, getrocknet und polirt zu werden, um eine zwar anfangs glänzende Vergoldung zu erhalten, die aber, wie schon erwähnt, nicht dauerhaft ist. Auf ähnliche Weise vergoldet man die Spitzen der Stricknadeln, die Nähnadeln u. s. w.

Die Vergoldung auf Stahl gelingt aber gut, wenn man ihn zuerst schwach verkupfert, und ihn dann in das heiße, aber nicht kochende Elkington'sche Bad taucht.

Auf trocknem Wege kann man Stahl dauerhaft vergolden, wenn man ihn so weit erwärmt, bis er blau anläuft, Blattgold auflegt und dieses mit dem Polirstahl kräftig andrückt. Ein Blatt reicht für eine dauerhafte Vergoldung nicht aus, man legt daher successive mehrere Blätter über einander, wobei man den Stahl ununterbrochen auf derselben Temperatur erhält. Beim Auflegen des letzten Blattes entfernt man das Feuer und fährt so lange fort, mit dem Stahle zu reiben, bis der Gegenstand erkaltet ist.

Silber vergoldet man sehr häufig durch Anreiben, kalte Vergoldung. Zu dem Zweck löst man 5 Th. feines Gold und 1 Th. reines Kupfer in Königswasser, durchtränkt Leinwand mit dieser Flüssigkeit, trocknet die Lappen und verbrennt sie, wobei in dem Goldzunder ein äußerst fein zertheiltes Gold zurückbleibt. In die Asche taucht man ein angefeuchtetes Leder oder einen angebrannten Kork und reibt damit so lange über die wohlgereinigte Oberfläche des Silbers, bis dieses hinreichend vergoldet erscheint. Das Silber läßt sich zwar auch im Feuer vergolden, das Aussehen desselben ist dann aber bei Weitem nicht so schön, wie bei der kalten Vergoldung.

Porzellan und Glas wird mit pulverförmigem, durch Eisenvitriol gefälltem Gold vergoldet. Man vermischt das Gold mit einem Zwölftel seines Gewichts Wismuthoxyd, reibt das Pulver mit einer geringen Menge Borax und Gummischleim an und bemalt die betreffenden Stellen mit einem Pinsel. Die Farbe wird

*) Dingler's polytechn. Journ. 66, 126.

darauf in der Muffel eingebrannt und erscheint nach dem Erkalten der Gefäße matt, der Glanz des Goldes läßt sich aber leicht durch Poliren mit dem Agat oder Blutstein hervorbringen. Solche Gefäße, welche nicht häufig benutzt werden, lassen sich auf eine weniger dauerhafte Weise vergolden, wenn man Blattgold mit Copalfirniß darauf befestigt.

Verbindungen des Goldes. Das Gold bildet zwei Reihen verschiedener Verbindungen, die eine entspricht dem Oxydul mit 1 At. oder 197 Th. Gold auf 1 At. oder 8 Th. Sauerstoff, die andere entspricht dem Oxyd mit 1 At. oder 197 Th. Gold auf 3 At. oder 24 Th. Sauerstoff. Die meisten dieser Verbindungen, von denen eine große Anzahl bekannt ist, finden nur sehr beschränkte Anwendung in den Künsten und Gewerben; wir werden daher hier nur die wichtigsten derselben beschreiben.

Goldchloride. Der Ausgangspunkt zur Darstellung aller Goldverbindungen ist das Goldchlorid, welches man, wie schon häufig erwähnt, durch Auflösen des Goldes in Königswasser erhält. Es bildet dann eine gelbgefärbte Lösung, die, wenn man sie im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, beim Erkalten lange nadelförmige Krystalle abscheidet. Die Krystalle lösen sich äußerst leicht in Wasser, sie zerfließen sogar an der Luft zu einer gelben Lösung und sind daher nur schwierig aufzubewahren. In diesem Zustande hält das Goldchlorid noch eine gewisse Menge Salzsäure zurück, die sich nur entfernen läßt, wenn man die Krystalle in einer Schale lange Zeit im Wasserbade erhitzt. Sie schmelzen dabei und es bleibt zuletzt eine dunkelrubinrothe Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten erstarrt und dann, wenn man lange genug erhitzt hat, das neutrale Chlorid bildet. Die letzten Mengen der Säure zu entfernen, gelingt sehr schwierig, es ist dazu ein tagelanges Erwärmen erforderlich, und dann findet man meistens, daß sich schon ein Theil des Chlorids zersetzt hat und in Chlorür verwandelt ist.

Das Goldchlorid bildet mit anderen Chloriden eine Reihe von Doppelsalzen, von denen das Natrium- und Kaliumgoldchlorid in der Pharmacie und in der Photographie Verwendung finden. Das Natriumgoldchlorid erhält man, wenn man zu 8 Th. in Königswasser gelöstem Golde eine Lösung von 2 Th. Kochsalz hinzufügt und im Wasserbade zur Krystallisation verdunstet. Oder indem man 100 Gran Gold in Königswasser löst, erwärmt bis alle Salpetersäure zersetzt ist, dann 73 Gran kohlensaures Natron zusetzt und im Wasserbade bis zur Krystallisation verdunstet.

Ein ähnliches Präparat, aber mit sehr viel überschüssigem Kochsalz ist das Aurum chloratum natronatum der preußischen Pharmakopöe. Zu seiner Darstellung löst man 3 Th. Gold in Königswasser, welches nach der Vorschrift aus 9 Th. Salzsäure und 3 Th. Salpetersäure bestehen soll, verdampft im Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups und löst nach dem Erkalten die Salzmasse in destillirtem Wasser, fügt eine klare Lösung von 5 Th. Kochsalz in 24 Th. Wasser hinzu, verdampft bei gelinder Wärme zur Trockne und zerreibt den Rückstand zu feinem Pulver.

Zur Darstellung des Kaliumgoldchlorids löst man 100 Grm. Gold in 400 Grm. Salzsäure und 100 Grm. Salpetersäure, verdampft die Lösung bis alles freie Chlor ausgetrieben ist und fügt 58 Grm. doppeltkohlensaures Kali zu. Die noch vorhandene freie Salzsäure zersetzt das kohlensaure Kali. Man verdampft zur Trockne, um jeden Ueberschuß an Säure zu entfernen, löst in wenig Wasser, filtrirt durch Asbest und verdampft zur Krystallisation.

Bei den für photographische Zwecke anzuwendenden Goldsalzen ist es wesentliches Bedingniß, daß sie vollständig frei von Säure sind, da sie sonst die Bilder verderben.

Die im Handel vorkommenden Goldsalze enthalten sehr häufig einen großen Ueberschuß an Chlornatrium oder Chlorkalium, so daß man nicht allein über den Werth, sondern auch über die Quantität des zu den Bädern zu verwendenden Salzes in Unsicherheit ist. Man sollte daher beim Ankauf einer größeren Partie stets eine sorgfältige Prüfung derselben vornehmen. Sie läßt sich nach einem von Pohl angegebenen Verfahren mit großer Leichtigkeit ausführen. Die Formel des Natrium-Goldchlorids ist $AuCl_3 . NaCl + 4HO$, 398 Th. enthalten 197 Gold. Die Formel des Kalium-Goldchlorids ist $AuCl_3 . KCl + 5HO$, 423,1 Th. enthalten 197 Gold. Werden die Salze geglüht, so entweicht das Wasser und das mit dem Golde verbundene Chlor, während in beiden Fällen 197 Th. metallisches Gold und 58,5 Th. Chlornatrium oder 74,6 Th. Chlorkalium zurückbleiben. Wenn man den Gehalt eines Goldsalzes an Natrium- oder Kalium-Goldchlorid bestimmen will, so gelingt dies leicht, nachdem das Goldchlorid durch Glühen zerstört ist, durch eine Bestimmung des Chlorgehalts durch Titriren. Eine sehr einfache Rechnung giebt dann den Procentgehalt der Goldsalze. Wägt man sich nämlich möglichst genau 0,585 Grm. Natrium-Goldchlorid ab und titrirt man nach dem Rothglühen die Lösung des Rückstandes mit Zehntel Silberlösung (10,797 Grm. salpetersaures Silber im Liter), so folgt wenn c die Anzahl der dazu verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung und p den Procentgehalt des fraglichen Products an als Verfälschung zugesetztem Kochsalz bedeutet, der letztere nach der Gleichung:

$$p = c - 14,72.$$

Für Kalium-Goldchlorid sind 0,746 Grm. abzuwiegen und den Gehalt an als Verfälschung zugesetztem Chlorkalium ergiebt die Gleichung:

$$p' = c - 17,65.$$

Die Procentgehalte an reinem Natrium-Goldchlorid $= P$ oder an reinem Kalium-Goldchlorid $= P'$ erhält man durch:

$$P = 100 - (c - 14,72) \text{ und}$$
$$P' = 100 - (c - 17,65).$$

Die abgewogenen Mengen der Goldsalze werden im kleinen, mit einem Deckel versehenen Porzellantiegel zuerst sehr gelinde, nach und nach bis zum vollständigsten Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten wirft man den Tiegel sammt seinem Inhalte in ein kleines Becherglas, übergießt mit 50 bis 100 C.-C. destillirtem Wasser, fügt

einen Tropfen einer Lösung von gelbem chromsaurem Kali zu und läßt dann unter stetem Umrühren aus einer in 0,2 C.-C. getheilten Bürette so lange von der Silberlösung zufließen, bis gerade eine nicht mehr verschwindende röthliche Färbung von chromsaurem Silber eintritt. Die Zahl der dazu erforderlichen Cubikcentimeter als c in die obige Gleichung eingeschaltet, läßt den Procentgehalt leicht finden.

Zur Controle des Versuchs sollte man dann auch die Menge des abgeschiedenen Goldes bestimmen. Durch Zusatz von Ammoniak oder unterschwefligsaurem Natron löst man das Chlorsilber, nimmt den Tiegel aus der Flüssigkeit, spült etwa daran hängende Goldflitterchen ab, sammelt das Gold auf einem kleinen Filter und wäscht es mit destillirtem Wasser. Nach dem Trocknen verbrennt man das Filter in dem Porzellantiegel, glüht das Gold und wägt es.

Nach den oben angegebenen Verhältnissen müßten die Goldsalze, wenn man reines Natrium-Goldchlorid hatte, 0,289 Grm. und wenn man reines Kaliumgoldchlorid hatte, 0,347 Grm. Gold geben. Findet man ein geringeres Gewicht G, so war das Salz nicht rein, man findet danach den Procentgehalt P an Natrium-Goldchlorid und P' an Kalium-Goldchlorid nach den Gleichungen:

$$P = \frac{G \cdot 100}{0{,}289} \text{ oder } 0{,}289 : G = 100 : x; \quad x = P$$

$$P' = \frac{G \cdot 100}{0{,}347} \text{ oder } 0{,}347 : G = 100 : x; \quad x = P'$$

Goldchlorür. Schon bei langem Erhitzen im Wasserbade entweicht ein Theil des Chlors des Goldchlorids; ungleich schneller geschieht dies, wenn man die Temperatur bis 150° steigert. Es bleibt dann nach einiger Zeit eine hellgelbe Masse zurück, welche das Goldchlorür bildet und aus 1 At. Gold mit 1 At. Chlor besteht. Dieses Präparat bietet nur geringes Interesse, da es keiner Anwendung fähig ist. In kaltem Wasser scheint es anfänglich unlöslich zu sein, nach längerer Zeit und rasch beim Erhitzen tritt eine Lösung ein, die dann aber kein Goldchlorür, sondern Goldchlorid enthält, denn 3 At. Goldchlorür zerfallen dabei in 2 At. sich metallisch ausscheidendes Gold und 1 At. Goldchlorid. Salzsäure und die meisten übrigen Säuren verhalten sich gegen das Chlorür wie Wasser; von Königswasser wird es in Goldchlorid verwandelt.

Goldoxyde. Das Goldoxydul erhält man, wenn man das Goldchlorür mit verdünnter Kalilauge übergießt und diese abfiltrirt, sobald sich die gelbe Farbe des Chlorürs in eine grüne verwandelt hat. Der Niederschlag wird rasch ausgewaschen und bildet dann ein grünes Pulver. Ein Theil des Oxyduls löst sich bei der Bereitung in dem Ueberschuß des Kalis, es bildet damit aber keine beständige Verbindung, sondern verwandelt sich nach kurzer Zeit in Goldoxyd-Kali oder goldsaures Kali, während sich ein Theil des Goldes ausscheidet. Um eine Verunreinigung des Präparats mit metallischem Golde zu vermeiden, muß man daher rasch abfiltriren, ehe die Zersetzung eintritt.

Ein Präparat, welches Goldoxydul enthält, wird in der Porzellanmalerei angewendet. Man erhält es, wenn man 150 Grm. Quecksilber in 400 Grm. Salpetersäure in der Kälte löst und ferner 25 Grm. Gold in 450 Grm. Königswasser, welches aus 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure besteht, auflöst. Beide Flüssigkeiten erhitzt man auf 80° und gießt dann die Quecksilberlösung in die Goldlösung, wobei ein braungelber Niederschlag entsteht, der nach dem Auswaschen und Trocknen mit $^1/_{20}$ seines Gewichts Wismuthoxyd vermischt und dann als Farbe benutzt wird (Otto).

Einfache Salze des Goldoxyduls sind nicht bekannt. Ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Goldoxydul mit unterschwefligsaurem Natron wird zum Fixiren der Daguerreotypbilder benutzt und kommt im Handel unter dem Namen Sel d'or vor. Seine Anwendung beruht darauf, daß es in der Kälte das Silber vergoldet und bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen eine unsichtbar feine Goldschicht auf dem Bilde ablagert, die aber doch hinreichend stark ist, um eine Verwischung des Bildes zu verhindern. Man stellt es dar, indem man 1 Th. vollkommen neutrales Goldchlorid in 50 Th. Wasser löst und die Flüssigkeit tropfenweis in eine Lösung von 3 Th. unterschwefligsaurem Natron gießt. Beim Vermischen dieser Lösung mit möglichst starkem Weingeist, am besten absolutem Alkohol, scheidet sich das Salz in Form von kleinen glänzenden Krystallnadeln aus. Den sehr voluminösen Niederschlag sammelt man auf einem geräumigen Filter, wäscht ihn einige Male mit gewöhnlichem Weingeist ab, legt das Filter auf eine poröse Unterlage, die man häufig wechselt, und läßt das Salz an der Luft ohne Anwendung von Wärme trocknen. Zum Gelingen der Operation sind zwei wesentliche Umstände sehr zu berücksichtigen, nämlich erstens muß das Goldchlorid vollkommen neutral sein, man stellt es daher am besten durch Zersetzung des Goldchlorürs dar; und zweitens muß die Vermischung der Flüssigkeiten so allmälig erfolgen, daß sie wasserhell bleiben; denn wenn man das Goldchlorid zu rasch zufügt, so tritt eine weitere Zersetzung ein; es scheidet sich anfangs ein brauner Niederschlag aus, der sich zwar in der Flüssigkeit wieder löst, ihr aber eine gelbliche Farbe ertheilt; verschwindet diese Farbe nicht sofort wieder, so wird man nie mit Alkohol einen weißen krystallinischen Niederschlag, sondern eine gelbe oder bräunliche Krystallmasse erhalten. Die gewöhnlichen Reagentien weisen das Gold in dieser Verbindung nicht nach; Schwefelwasserstoff fällt es nur unvollständig aus. Ist die Bereitung dieses Salzes durch Gelbwerden der Lösung verunglückt, was leider häufig eintritt, so thut man am besten, das Ganze zur Trockne zu verdampfen, die Salzmasse in einem Tiegel zu glühen und dann nach und nach Salpeter in kleinen Quantitäten hinzuzufügen, wodurch das Gold metallisch ausgeschieden wird.

Das Salz schmeckt süßlich, löst sich sehr leicht in Wasser, läßt sich aber nicht durch Umkrystallisiren reinigen. Seine Bildung soll durch folgende Gleichung erklärt werden:

$$\underbrace{AuCl_3}_{\text{Goldchlorid.}} + \underbrace{8(NaO.S_2O_2)}_{\text{Unterschweflig-saures Natron.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Wasser.}}$$

$$= \underbrace{(AuO.S_2O_2 + 3NaO.S_2O_2 + 4HO)}_{\text{Goldsalz.}} + \underbrace{3NaCl}_{\text{Kochsalz.}}$$

$$+ \underbrace{NaO.S_4O_5}_{\text{Tetrathionsaures Natron.}}$$

Das **Goldoxyd** stellt man gewöhnlich dar, indem man neutrales Goldchlorid mit reiner Magnesia zersetzt, den unlöslichen Niederschlag mit Wasser auswäscht und den Ueberschuß an Magnesia mit verdünnter Salpetersäure auszieht; nach wiederholtem Auswaschen erhält man dann ein gelbes Goldoxydhydrat. Nach **Fremy** löst man 1 Th. Gold auf die gewöhnliche Weise, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand in 12 Th. Wasser auf, fügt eine Lösung von 1 Th. kohlensaurem Kali in 2 Th. Wasser hinzu und erhält die Mischung längere Zeit bei einer Temperatur von 70°, wobei die Kohlensäure nach und nach entweicht und braunroth gefärbtes Goldoxydhydrat abgeschieden wird. Nach dem Waschen löst man den Niederschlag in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. Die Lösung wird mit einer großen Menge Wasser vermischt, wodurch das salpetersaure Goldoxyd zersetzt und reines Goldoxydhydrat gefällt wird.

Figuier giebt folgende Vorschrift, die eine größere Ausbeute gewähren soll: Man löse 1 Th. Gold in 4 Th. Königswasser, verdampfe zur Trockne und erhitze so lange, bis der Rückstand zum größten Theil in Goldchlorür verwandelt ist. Dieses wird mit siedendem Wasser zersetzt, das sich dabei abscheidende Gold von Neuem in Königswasser gelöst und damit wieder ebenso verfahren, bis man die ganze Menge des Goldes in neutrales Chlorid verwandelt hat. Die sämmtlichen Flüssigkeiten werden vereint, mit Kali so lange versetzt, bis sie Curcumapapier braun färben, und dann, ehe sich eine beträchtlichere Menge Goldoxyd ausgeschieden hat, mit Chlorbaryum versetzt, wodurch goldsaurer Baryt gefällt wird. Man fügt so viel Chlorbaryum hinzu, bis ein weißer Niederschlag anfängt sich dem canariengelben goldsauren Baryt beizumischen. Das Barytsalz wird so lange mit Wasser gewaschen, bis man im abfließenden Wasser mit Schwefelsäure keine Reaction auf Baryt mehr bekommt. Wenn dieses erreicht ist, fügt man verdünnte Salpetersäure zu dem Niederschlage, welche den Baryt auflöst und Goldoxyd- oder Goldsäurehydrat zurückläßt. Zur vollständigen Zersetzung des Niederschlags ist es erforderlich, die Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen. Nach dem Erkalten entfernt man den salpetersauren Baryt durch Auswaschen, womit man so lange fortfährt, bis das abfließende Wasser nicht mehr auf blaues Lackmuspapier reagirt. Beim Trocknen vermeidet man eine bedeutende Erhöhung der Temperatur, da der auf diese Weise dargestellte Niederschlag schon bei 100° anfangen soll sich zu zersetzen; am besten preßt man zuerst zwischen Fließpapier aus und trocknet dann an einem dunklen Ort bei gewöhnlicher Temperatur. Der goldsaure Baryt ist in Wasser und das Goldoxyd in Salpetersäure nicht ganz unlöslich, bei der Bereitung sammelt man daher die Waschwasser und gewinnt das Gold daraus durch Präcipitation mit Eisenvitriol.

Das Hydrat hat eine gelbe Farbe, beim Erhitzen bis zu 100° giebt es sein Wasser ab und nimmt dann eine dunkelgrünlich schwarze Farbe an. Das Goldoxyd ist in Wasser unlöslich und wird durch das Sonnenlicht und organische Substanzen sehr leicht reducirt, beim Erhitzen auf 250° zerfällt es in Sauerstoff und metallisches Gold. Das Goldoxyd löst sich leicht in Salzsäure zu Goldchlorid; von den übrigen Säuren, Salpetersäure, Schwefelsäure wird es zwar aufgenommen, es kann aber aus solchen Lösungen manchmal schon durch kräftiges Schütteln abgeschieden werden, durch Wasser wird es stets daraus gefällt. Nach diesem Verhalten kann man das Goldoxyd kaum als eine salzbildende Base betrachten und es möchte richtiger sein, es als eine Säure anzusehen, namentlich da es mit den Alkalien bestimmte Verbindungen bildet, in denen es die Rolle einer Säure spielt und die danach **goldsaure Salze** genannt werden.

Das Goldoxyd oder die Goldsäure zeigt gegen Ammoniak und Ammoniaksalze ein ganz eigenthümliches Verhalten. Digerirt man die Goldsäure mit Aetzammoniak, so nimmt sie die Bestandtheile desselben auf, bringt man sie in eine Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak, so werden diese Salze zersetzt, ihre Säuren werden frei und Ammoniak vereinigt sich mit der Goldsäure und bildet damit einen gelben Niederschlag, der mit heißem Wasser ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet, beim Erhitzen oder durch Stoß und Schlag mit furchtbarer Gewalt explodirt und daher den Namen **Knallgold** erhalten hat. Auf leichtere Weise gewinnt man das Knallgold, wenn man eine Goldchloridlösung mit einem geringen Ueberschuß von Ammoniak versetzt, wobei es in gelben Flocken gefällt wird. Dieser Niederschlag ist stets chlorhaltig, beim Kochen mit Wasser kann man ihm einen Theil des Chlors entziehen, nie gelingt es aber, ein so dargestelltes Präparat vollkommen frei von Chlor zu erhalten. Ueber die Constitution des Knallgoldes hat man verschiedene Ansichten aufgestellt. **Berzelius** giebt ihm die Formel $AuO_3.2NH_3.HO$, **Dumas** betrachtet es als $AuN.NH_3.3HO$.

Goldpurpur. Fügt man eine Zinnchlorid enthaltende Lösung von Zinnchlorür tropfenweis zu einer Goldlösung, so entsteht ein flockiger purpurfarbiger Niederschlag, den man Goldpurpur oder Purpur des Cassius genannt hat, weil dieses Präparat von **Andreas Cassius** in Leyden und seinem Sohne (1685) beschrieben wurde. Der Goldpurpur erlangte bald eine bedeutende Wichtigkeit, indem er zur Anfertigung des schönen Rubinglases diente, und spielt seit langer Zeit sowohl in der Glas-, wie namentlich in der Porzellanmalerei eine bedeutende Rolle. Mit seiner Anfertigung haben sich viele Chemiker beschäftigt und die chemische Literatur besitzt einen großen Reichthum an Vorschriften zur Darstellung dieses Präparats. Nach den verschiedenen Bereitungsmethoden erhält man fast immer verschieden aussehende Präparate, ja selbst bei Befolgung desselben Verfahrens fällt das Präparat ungleich aus, je nachdem man mehr oder weniger Wasser anwendet, je nachdem mehr oder weniger Zinnoxyd dem

Zinnoxydul beigemischt ist, je nachdem die Temperatur höher oder niedriger ist; manchmal erhält man sogar einen Niederschlag, der wochenlang in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und durch das feinste Filter geht. Die Eigenschaften des Purpurs hängen aber kaum mit seinem Ansehen zusammen, denn ein braunes Präparat liefert manchmal die schönsten rothen Farbentöne bei der Porzellanmalerei, während das schönste purpurfarbige Präparat manchmal violett wird.

Nach Fuchs stellt man den Goldpurpur dar, indem man eine Lösung von Zinnchlorür zu einer Eisenchloridlösung fügt, bis die gelbe Farbe des Eisenchlorids verschwunden und statt dessen grün geworden ist; die Lösung enthält dann eine Verbindung des Zinns, welche dem Zinnsesquioxyd Sn_2O_3 entspricht. Diese Flüssigkeit wird unter kräftigem Umrühren in eine salpetersäurefreie Goldlösung, die mit 300 bis 400 Th. Wasser verdünnt ist, tropfenweis eingegossen. Die richtige Verdünnung der Flüssigkeit erkennt man nach Berzelius daran, daß ein mit der Zinnsalzlösung befeuchteter Glasstab beim Eintauchen in die Goldlösung darin einen braunen Niederschlag hervorbringt, der sich aber sofort wieder löst und die ganze Flüssigkeit weinroth färbt; löst der Niederschlag sich nicht, so ist nicht genug Wasser zugegen und es muß eine neue Quantität hinzugefügt werden. Nach Verlauf eines Tages kann man den Niederschlag abfiltriren, waschen und trocknen, er erscheint nach dem Trocknen braun. Nach Figuier schmilzt man in einem Tiegel etwas Borax und trägt dann, nachdem der Tiegel rothglühend geworden ist, 150 Th. Silber, 20 Th. Gold und 35,1 Th. Zinn hinein, schmilzt die Legirung unter der Boraxschicht zusammen und behandelt sie nach dem Erkalten mit Salpetersäure, wodurch das Silber gelöst wird, während Gold und Zinn sich zu dem Purpur verbinden.

Ueber die chemische Constitution des Purpurs ist man sich bis jetzt noch nicht einig und es herrschen darüber verschiedene Ansichten. Behandelt man den Purpur mit Salzsäure, so löst diese Zinnoxyd auf und es bleibt metallisches Gold zurück; erhitzt man den Purpur, so kann man nachher mit Königswasser das Gold auflösen, während Zinnsäure zurückbleibt. Hieraus hat man den Schluß gezogen, der Goldpurpur sei nur ein mechanisches Gemenge von feinvertheiltem metallischem Gold und Zinnsäure. Andere Chemiker nehmen eine zwischen dem Oxydul und dem Oxyd stehende intermediäre Oxydationsstufe des Goldes AuO_2 im Purpur an. Hiernach giebt Fuchs dem Goldpurpur die Formel $2Sn_2O_3 . AuO_2 . 2SnO_2 + 6HO$. Berzelius betrachtet ihn als $AuO . Sn_2O_3$, welche Formel einem Goldgehalt von 39,92 Proc. entspricht. Dieser Gehalt stimmt sehr nahezu mit dem von Oberkampf gefundenen überein. (Berzelius' Lehrbuch 5. Aufl. II., 407.)

In der Glasbereitung wird der Goldpurpur kaum noch angewendet, da man gefunden hat, daß er sich vollkommen durch Goldchlorid ersetzen lasse (S. 1406), seine Verwendung zur Darstellung einer farbigen Emaille haben wir oben S. 496 erwähnt und werden später bei der Porzellanmalerei auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Burgos Lüstre. Mit diesem Namen bezeichnet man ein Präparat, welches ebenfalls in der Porzellanmalerei verwendet wird, es ist Schwefelgold. Um es darzustellen, reibt man 1 Th. Goldpulver, 3 Th. Potasche und 9 Th. Schwefel zusammen, trägt das Pulver in einen glühenden Tiegel, läßt es schmelzen und gießt es aus. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, die grüne Lösung ist Schwefelgold-Schwefelkalium mit einem Ueberschuß von Schwefel. Man läßt die Flüssigkeit lose bedeckt so lange in einem Glase stehen, bis sich ein starker Niederschlag von Schwefel gebildet hat und die Farbe gelb geworden ist. Der Schwefel wird abfiltrirt und ausgewaschen, das Filtrat mit Essigsäure zersetzt, wobei sich Schwefelgold abscheidet, welches man auf einem Filter sammelt, dann mit 10 bis 12 Proc. basisch salpetersaurem Wismuthoxyd und Terpentinöl anreibt und es so in den Handel bringt.

Quantitative Bestimmung des Goldgehalts in Erzen und Legirungen. Wenn man goldführende Gesteine oder goldhaltige Legirungen zu untersuchen hat, so hat man vor allen Dingen seine Aufmerksamkeit darauf zu richten, daß man auch wirklich eine richtige Durchschnittsprobe erhält. Ist hierauf nicht alle Vorsicht verwendet, so kann die genaueste Untersuchung nur zu unrichtigen Resultaten führen. Von Erzen sollte man nur dann eine Untersuchung ausführen, wenn wenigstens mehrere Centner davon gepocht sind; von diesen nimmt man dann ungefähr den zehnten Theil, zerstößt ihn in einem Mörser und schlägt ihn durch ein grobes Sieb; davon nimmt man wieder den zehnten Theil, pulvert ihn fein und verwahrt von diesem Pulver eine zu mehreren Untersuchungen hinreichende Menge. Selbst bei Legirungen muß man äußerst sorgsam zu Werke gehen, man darf sich nie darauf beschränken, von einem größeren Zain an einem Ende eine Probe zu nehmen, denn die Bestandtheile der Legirung sondern sich vor dem Erkalten häufig in mehreren Schichten von verschiedenem Feingehalt. Ein Beispiel dieser Art ereignete sich vor einiger Zeit bei einem englischen Probirer, er hatte sehr silberreiche Bleibarren zu untersuchen und fand, daß die verschiedenen Bestimmungen Differenzen gaben, die bis zu 1000 Unzen Silber und 20 Ctnr. Blei betrugen; bei näherer Untersuchung fand sich dann, daß diese Differenzen von der ungleichen Beschaffenheit der Mischung herrührten. Die genauesten Resultate würde man erlangen, wenn man die Legirung einschmelzen und dann aus der durch Umrühren gleichmäßig gemischten Masse die Probe nehmen könnte. Dieses ist aber selten auszuführen, man beschränkt sich daher beim Probiren der Goldzaine darauf, von verschiedenen Stellen derselben und namentlich von der unteren und oberen flachen Seite die Probe zu nehmen und jede für sich zu untersuchen. Geben diese dasselbe Resultat, so kann man dies als richtig betrachten.

Die quantitative Bestimmung des Goldgehalts kann nach einer von vier verschiedenen Methoden ausgeführt werden, von denen einige nur annähernd genaue, andere aber absolut genaue Resultate geben. Diese sind:

1) Die Bestimmung des specifischen Gewichts;
2) das Probiren mit Stein und Nadeln;
3) die nasse Methode oder chemische Analyse;
4) das metallurgische Verfahren, oder das eigentliche Probiren.

Die beiden ersten liefern nur annähernd genaue Resultate, das specifische Gewicht kann nur Aufschluß über den Gehalt eines sehr goldreichen Quarzes geben, für Legirungen ist es aber unbrauchbar; das Probiren mit Stein und Nadeln eignet sich dagegen nur für Legirungen.

1) Bestimmung des Goldgehalts aus dem specifischen Gewicht. In einzelnen Gebirgsarten, deren specifisches Gewicht man genau kennt, kann man den Gehalt an Gold annäherungsweise bestimmen, wenn man das specifische Gewicht des goldführenden Steins mit dem des goldfreien vergleicht; es ist dann aber erforderlich, daß das Gold in nicht zu geringer Menge zugegen sei, denn sonst wird das specifische Gewicht zu wenig dadurch verändert, als daß man aus der Differenz nur mit einiger Sicherheit auf den Gehalt schließen könnte. Für Legirungen kann man diese Bestimmungsweise nicht anwenden, weil man gefunden hat, daß eine aus zwei Metallen bestehende Legirung nie die Dichtigkeit hat, welche man nach dem relativen Verhältniß und dem specifischen Gewicht der Bestandtheile berechnen würde. So haben z. B. Legirungen von Gold mit Zink, Zinn, Wismuth, Antimon oder Kobalt ein höheres specifisches Gewicht, als dem Durchschnitt ihrer Bestandtheile entspricht, während Legirungen desselben Metalls mit Silber, Eisen, Blei, Kupfer, Nickel und Iridium unter dem Durchschnitts-Gewicht bleiben. Zu der letzten Reihe gehören gerade die Metalle, welche sich stets im gediegen Gold finden. Man kann demnach als allgemeine Regel aufstellen, daß das specifische Gewicht des gediegen Goldes stets niedriger ist, als das durch Berechnung gefundene. Die folgenden mit einem natürlich vorkommenden silberhaltigen Gold angestellten Versuche Boussingault's bestätigen diesen Satz. Die verschiedenen Proben wurden analysirt, aus ihren Bestandtheilen ihr theoretisches specifisches Gewicht berechnet und das wirkliche specifische Gewicht durch Wägung bestimmt.

	Erste Probe.	Zweite Probe.	Dritte Probe.
Gold........	88,26	73,45	64,93
Silber.......	11,74	26,55	35,07
	100,00	100,00	100,00
Berechnetes spec. Gew.	18,22	16,73	16,17
Gefundenes „ „	14,70	12,66	14,14
Differenz...........	3,52	4,07	2,03

Hätte man daher aus dem specifischen Gewicht den Goldgehalt berechnen wollen, so würde man eine zu niedere Zahl gefunden haben. Es ist indessen eigenthümlich, daß das specifische Gewicht solcher Legirungen steigt, wenn man sie einschmilzt. Durch Schmelzung erhöhete sich das specifische Gewicht der ersten Probe auf 18,10 und kam daher sehr nahezu mit dem durch Rechnung gefundenen überein. Man kann daher annehmen, daß man in geschmolzenen Legirungen durch Bestimmung des specifischen Gewichts ein genaueres Resultat erhält, als bei der Untersuchung des gediegen Goldes. Wenn, wie es beim australischen Golde der Fall ist, das Metall in fast chemisch reinem Zustande in einem Stück Quarz eingeschlossen ist, so kann man mit ziemlicher Sicherheit das Gewicht desselben aus dem specifischen Gewicht der ganzen Masse ableiten; wir wollen daher hier kurz eine Beschreibung der Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts starrer Körper und das Verfahren der Berechnung folgen lassen. Wenn man annimmt, das zu untersuchende Mineral sei eine Stufe goldführenden Quarzes, so hat man zuerst sein absolutes Gewicht mit dem Gewicht einer gleich großen Wassermenge zu vergleichen; findet man dann, daß die Stufe nicht mehr als 2,6 Mal schwerer als Wasser ist, so wird eine fernere Berechnung unnöthig, denn dann ist der Quarz entweder frei von Gold, oder es ist nur so wenig Gold vorhanden, daß es sich der Beobachtung entzieht, oder es wirken sonstige Umstände, die diese Methode unbrauchbar machen. Das specifische Gewicht findet man mittelst der hydrostatischen Wage, die nur darin von einer gewöhnlichen exacten Wage verschieden ist, daß sie nur eine Schale zum Auflegen der Gewichte hat, während das zu untersuchende Erz an einem Coconfaden an der Stelle der anderen Schale aufgehängt wird. Den Faden befestigt man gewöhnlich an einer kleinen Pfanne, welche so schwer ist, daß sie genau das Gewicht der Schale an der anderen Seite des Balkens hat. Der zu untersuchende Körper wird zuerst frei in der Luft schwebend gewogen und sein Gewicht notirt. Dann taucht man ihn, ohne ihn von der Wage zu entfernen, in ein Gefäß mit Wasser von 15° Wärme, wägt ihn wieder und wird dann ein verschiedenes Gewicht finden. Die Differenz der beiden Wägungen entspricht dem Gewicht eines Volums Wasser von derselben Größe, wie der untersuchte Körper, dividirt man die Differenz in das absolute Gewicht, wie man es durch Wägung in der Luft erhalten hat, so giebt der Quotient das specifische Gewicht. Diese Bestimmung des specifischen Gewichts unregelmäßig geformter Körper, deren Cubikinhalt man daher nicht durch Messung finden kann, war eine der größten Entdeckungen des Archimedes und läßt sich folgendermaßen erklären: Wenn ein Körper in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, so wird ein Theil seines Gewichts von der Flüssigkeit getragen, welcher dem Gewicht der aus der Stelle getriebenen Flüssigkeit gleich ist; der Körper wird daher scheinbar im Wasser um so viel an Gewicht verlieren, als dem Gewicht seines eignen Volums Wasser entspricht. (Archimedisches Princip.) Da man nun bei der Bestimmung des specifischen Gewichts das Gewicht des Wassers als Einheit annimmt, so muß der Quotient der Differenz und des absoluten Gewichts das specifische Gewicht ergeben. Wenn man das absolute Gewicht eines goldführenden Quarzes W und sein Gewicht im Wasser W′ nennt, so wird die Differenz W—W′ das Gewicht eines gleichen Volums Wasser ergeben, und wenn S das specifische Gewicht des goldführenden Quarzes ist, so ist

$$S = \frac{W}{W - W'}.$$

Wenn man so das absolute und das specifische Gewicht des Körpers gefunden hat, so kann man leicht den Gehalt an Gold danach berechnen, da man die specifischen Gewichte des Quarzes (2,6) und des Goldes kennt. Wenn man das Gewicht der Goldmenge in der zu untersuchenden Probe G und das specifische Gewicht des Goldes g nennt, und das Gewicht der Quantität Quarz R und das specifische Gewicht des Quarzes r; W das absolute Gewicht der Stufe und W′ das Gewicht der Stufe im Wasser; dann kann man das Gewicht des Goldes oder den Werth für G nach folgender Formel finden:

$$G = \frac{g[W - r(W - W')]}{g - r}.$$

Das Gewicht des Quarzes oder den Werth für R giebt folgende Formel:

$$R = \frac{r[g(W - W') - W]}{g - r}.$$

Mit derselben Genauigkeit läßt sich die Bd. I. S. 328 beschriebene Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Erzstufen anwenden.

Wenn die Substanz, deren specifisches Gewicht man zu bestimmen hat, in Form von kleinen Körnern oder als Pulver vorkommt, so muß man ein etwas abweichendes Verfahren einschlagen. Man bedient sich dann dazu des in Fig. 820 dargestellten Apparats. Er besteht in einem kleinen Gläschen, in welches statt des Stöpsels eine feine Röhre eingeschliffen ist. Füllt man dieses Gefäß ganz mit Wasser und setzt die Röhre ein, so wird man stets eine gleiche Menge Flüssigkeit haben, da jeder Ueberschuß durch die feine Röhre ausgetrieben wird. Man bestimmt dann ein- für allemal das Gewicht des trocknen Gläschens und das Gewicht des mit Wasser angefüllten Gläschens. Die Differenz giebt den Inhalt an Wasser. Bringt man nun eine größere Menge des Pulvers in den Apparat und füllt ihn mit Wasser, so wird das Glas so viel weniger Wasser aufnehmen, als dem Volum des zu prüfenden Körpers entspricht. Bei einer solchen Bestimmung des specifischen Gewichts hat man nur eine Vorsichtsmaßregel zu beobachten, nämlich in den Poren der Substanzen ist stets Luft enthalten, die ebenfalls Wasser verdrängt und daher auf das Gewicht einen merklichen Einfluß haben würde. Man entfernt diese Luft dadurch, daß man das Pulver in dem halb mit Wasser angefüllten Glase längere Zeit auf einem kleinen Sandbade über der Spirituslampe zum Sieden erhitzt, die Luft entweicht mit den Wasserdämpfen, man unterbricht das Kochen, sobald man keine Luftbläschen mehr bemerkt, läßt das Ganze bis auf 15° erkalten, füllt das Glas ganz mit Wasser an, trocknet es außen sorgfältig ab und macht dann erst die Wägung. Das Gewicht wird die Summe des Gewichts des Glases, des Wassers, welches das Glas fassen kann, und des zu prüfenden Minerals, weniger dem Gewicht des durch das Mineral verdrängten Wassers sein. Nennt man das absolute Gewicht der Substanz M, das Gewicht des Wassers, welches die leere Flasche füllt W, das

Fig. 820.



Gewicht der Substanz und des Wassers im Glase W′, so bezeichnet M + W — W′ das Gewicht des verdrängten Wassers. Das specifische Gewicht S oder das Gewichtsverhältniß eines Volums der Substanz zu einem gleichen Volum Wasser findet man daher nach der Formel

$$S = \frac{M}{M + W - W'}.$$

Als Beispiel wollen wir annehmen, eine Anzahl Goldkörner haben in der Luft 1,5 Grm. gewogen. Das Glas möge gerade 100 Grm. Wasser halten, die Goldkörner und das Wasser im Glase mögen 101,4 Grm. wiegen. In diesem Falle ist M = 1,5, W = 100 und W′ = 101,4 und daher M + W — W′ = 0,1. Das specifische Gewicht der Goldkörner ist

$$S = \frac{1,5}{0,1} = 15$$

statt 19,2, dem specifischen Gewicht des reinen Goldes, woraus man schließen kann, daß eine große Menge des edlen Metalls zugegen ist.

2) Probiren mit Stein und Nadeln. Dieses ist eine andere Methode, um den Goldgehalt zu bestimmen, sie eignet sich nur für Legirungen, und ist namentlich dann anzuwenden, wenn man den Werth von verarbeiteten Gegenständen erfahren will, von denen man die zur Analyse erforderliche Probe nicht abnehmen kann. Sie giebt zwar keine absolut genauen Resultate, sie ist aber die einzige Methode, deren man sich in solchen Fällen bedienen kann; man benutzt sie auch beim eigentlichen Probiren, um vorher annäherungsweise den Goldgehalt kennen zu lernen. Das Verfahren besteht darin, daß man mit dem Golde einen Strich auf einem glatten Stück schwarzem Kieselschiefer oder Basalt macht und die Farbe des Strichs mit der vergleicht, welche eine Legirung von bekanntem Gehalt macht. Man hat diese Legirungen in Form von Nadeln vorräthig, deren Gehalt sowohl in rother, als weißer und gemischter Karatirung um je ein Karat von einander abweicht.

Beim Probiren auf dem Stein darf man die ersten Striche nicht in Betracht ziehen, denn, wie schon oben gesagt ist, man pflegt alle aus Gold gearbeiteten Gegenstände durch das Färben an der Oberfläche bedeutend anzureichern und erhält daher nicht eher einen Strich, der die Farbe des wirklichen Gehalts der Legirung zeigt, bis die äußere Oberfläche abgeschliffen ist. Wenn man einigermaßen geübt in der Beurtheilung der Goldwaaren ist, so wird man schon durch das bloße Ansehen einen ziemlichen Anhalt haben und ungefähr wissen, welche Nadel man zu wählen hat. Stimmt die Farbe des Strichs der Nadel nicht mit der des untersuchten Gegenstandes überein, so wählt man eine andere, bis man die gefunden hat, welche einen Strich giebt, welcher von dem des Gegenstandes nicht zu unterscheiden ist. Beide Striche werden dann mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. befeuchtet, sie werden beide dasselbe Ansehen behalten, wenn sie gleiche Zusammensetzung haben, während die Salpetersäure den am meisten angreifen wird, welcher von beiden am ärmsten an Gold ist. Durch die Einwirkung der Salpetersäure wird man

leicht erkennen, wodurch beide Striche sich unterscheiden, und kann dann eine Nadel wählen, deren Zusammensetzung näher mit dem Gegenstande übereinstimmt.

Das Probiren mit Stein und Nadeln ist für Jeden, der eine gewisse Fertigkeit darin erlangt hat und dessen Auge durch Uebung an die scharfe Beurtheilung der oft nur wenig von einander variirenden Farbentöne gewöhnt ist, eine große Erleichterung; in den Händen von Ungeübten haben die Nadeln indessen geringen Werth und solchen Bestimmungen ist dann wenig Vertrauen zu schenken.

3) Das Probiren nach der nassen Methode oder die chemische Analyse. Dieses Verfahren ist namentlich dann anzuwenden, wenn man Erze zu untersuchen hat; für Legirungen wählt man gewöhnlich das trockne Verfahren, welches wir unten beschreiben werden, dieses erfordert aber die Einrichtung eines besonderen Probirlaboratoriums, die Anschaffung von Apparaten, die mancher Chemiker scheut, während sie in allen Münzwerkstätten und da, wo man sich vielfach mit dem Probiren beschäftigt, vorräthig sein müssen, da man mit dieser Methode weit rascher ein ebenso richtiges Resultat erhält, wie bei der Analyse. Wir haben das Wesentliche des Verfahrens schon oben S. 1452 beschrieben, es bleibt uns daher nur noch übrig, einige nähere Angaben zu machen.

Zur Untersuchung der Legirung nimmt man durchschnittlich nicht mehr als 1 Grm. Substanz in Arbeit, dieses ist ganz hinreichend genug, da man mit einer kleinen Quantität bei sorgsamer Behandlung gerade so exacte Resultate erhält wie bei größeren Mengen und da man sich damit viel Mühe und Arbeit erspart. Bei der Prüfung von Erzen und goldführenden Gebirgsarten muß man je nach dem zu vermuthenden Goldgehalt mehr oder weniger nehmen. Bei goldarmem Quarz, Kiesen, Sand u. dgl. muß man wenigstens 50 bis 100 Grm. anwenden, da der Goldgehalt darin so gering ist, daß man ihn sonst leicht übersehen würde.

Je nach den Eigenschaften der Substanz müssen die vorbereitenden Operationen verschieden sein. Legirungen, Münzen u. dgl. können unmittelbar, oder besser nachdem man sie durch Aushämmern und Zerschneiden zerkleinert hat, in Königswasser gelöst werden. Kiese pulvert man zuerst gröblich, wägt eine größere Quantität davon ab, röstet sie auf einem Scherben aus feuerfestem Thon oder in einem schief zwischen Kohlen gelegten hessischen Schmelztiegel, wägt nach dem Erkalten, pulvert den Rückstand dann sorgfältig und nimmt eine gewogene Menge des ganz feinen Pulvers in Arbeit. Diese Quantität kann man dann auf den rohen Kies berechnen, da man weiß, wie viel dieser beim Rösten an Gewicht verloren hat. Hat z. B. ein Kies beim Rösten 33 Proc. verloren, so werden 67 Th. des abgerösteten Kieses 100 Th. rohem Kies entsprechen. Quarz, Gesteine und selbst Sand müssen vor der Anwendung sehr fein gepulvert werden, es kann anfangs im eisernen Mörser geschehen, den höchsten Grad der Feinheit erreicht man aber nur, wenn man das Pulver nachher in kleinen Mengen zur Zeit im Agatmörser so lange reibt, bis man kein knirschendes Geräusch mehr bemerkt. Diese Behandlung ist sehr mühsam und zeitraubend, sie ist aber unumgänglich erforderlich, wenn das Gold in fein vertheiltem Zustande in der Gangart vertheilt ist, weil sonst kleine Goldpartikelchen von der Steinmasse umhüllt bleiben und der Einwirkung der Säure entgehen würden.

Die so vorbereiteten Substanzen werden in einem Digerirglase mit Königswasser übergossen und erwärmt. Wegen der großen Menge des schweren Pulvers ist es nicht rathsam, über freiem Feuer zu erhitzen, weil dadurch ein stoßweises Sieden eintreten würde, oder die Substanzen können sich auch so fest am Boden ablagern, daß die Verbreitung der Wärme nicht gleichmäßig geschieht, die unteren Schichten und das Glas können sehr heiß werden, während die darüber stehende Flüssigkeit noch vollkommen kalt ist; kommt dann ein Tropfen der Flüssigkeit mit dem Glase in Berührung, so wird dieses unfehlbar zerspringen. Man erwärmt daher besser im Wasserbade und erhält die Substanz mehrere Stunden lang auf der Temperatur des siedenden Wassers. Die Quantität des anzuwendenden Königswassers richtet sich nach der Zusammensetzung der Substanz; untersucht man Quarz oder Quarzsand, so braucht man das Pulver nur gleichmäßig mit der Säure zu durchfeuchten, verarbeitet man aber die abgerösteten Kiese, so werden die Metalloxyde gleichfalls von der Säure aufgelöst und erfordern daher eine entsprechend größere Menge. Man kann dann damit anfangen, daß man die Gesammtmenge des Eisenoxyds zuerst in Salzsäure auflöst und so lange erwärmt, bis nur noch ein Rückstand von Gangart und Gold zurückbleibt. Die Eisenchloridlösung kann man abgießen und dann den Rückstand mit Königswasser behandeln. Eisenerze, in denen man einen Goldgehalt nachweisen will, dürfen aber nicht auf diese Weise behandelt werden, denn diese enthalten gewöhnlich mehr oder weniger Manganoxyd, welches beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor entwickelt, wodurch das Gold gelöst und mit dem Eisenchlorid weggegossen werden würde. Bei solchen Substanzen kann man zuerst in Salzsäure alles Lösliche aufnehmen, dann fügt man aber unmittelbar Salpetersäure hinzu, um auch die Gesammtmenge des Goldes in Lösung zu bringen.

Nachdem die Lösung beendet ist, erwärmt man noch so lange, bis der größte Theil der freien Säure verdampft und alle Salpetersäure zerstört ist, dann verdünnt man mit einer großen Menge Wasser, schüttelt kräftig um und läßt einige Tage lang ruhig stehen, damit alles Chlorsilber, welches in der concentrirten Säure nicht ganz unlöslich ist, sich abscheiden könne. Ist die Flüssigkeit ganz klar geworden, so zieht man sie mit einem Glasheber ab, übergießt den unlöslichen Rückstand mit wenig Wasser und sammelt ihn auf einem Filter, worauf man ihn so lange wäscht, bis eine Probe des Filtrats mit Zinnsalzlösung keine Reaction mehr giebt und blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die Flüssigkeit wird entweder mit Eisenvitriollösung in der Kälte vermischt oder anhaltend mit Oxalsäure gekocht, wodurch das Gold metallisch gefällt wird. Den Niederschlag sammelt man auf einem kleinen Filter, nachdem man die darüber stehende klare Flüssigkeit mit einem Heber abgenommen hat; man wäscht ihn anfangs mit etwas salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser

aus, trocknet das Filter und glüht es in einem Porzellantiegel bei Zutritt der Luft so lange, bis alle Kohle verbrannt ist, und wägt das zurückbleibende Gold. Hat man die saure Lösung nicht hinreichend verdünnt und hat nicht lange genug stehen gelassen, so kann das Gold Silber enthalten, man muß es dann mit saurem schwefelsaurem Natron schmelzen, wieder waschen und wägen; es kann sogar erforderlich sein, daß man das Gold dann nochmals in Königswasser lösen und von Neuem fällen muß; hat man aber diese Vorsichtsmaßregel beobachtet, so gewinnt man unmittelbar ein feines Gold.

Die Menge des Silbers kann man, wenn solches vorhanden ist, durch Behandlung des in Säure unlöslichen Rückstandes mit Ammoniak abscheiden und bestimmen, wie schon oben beschrieben ist.

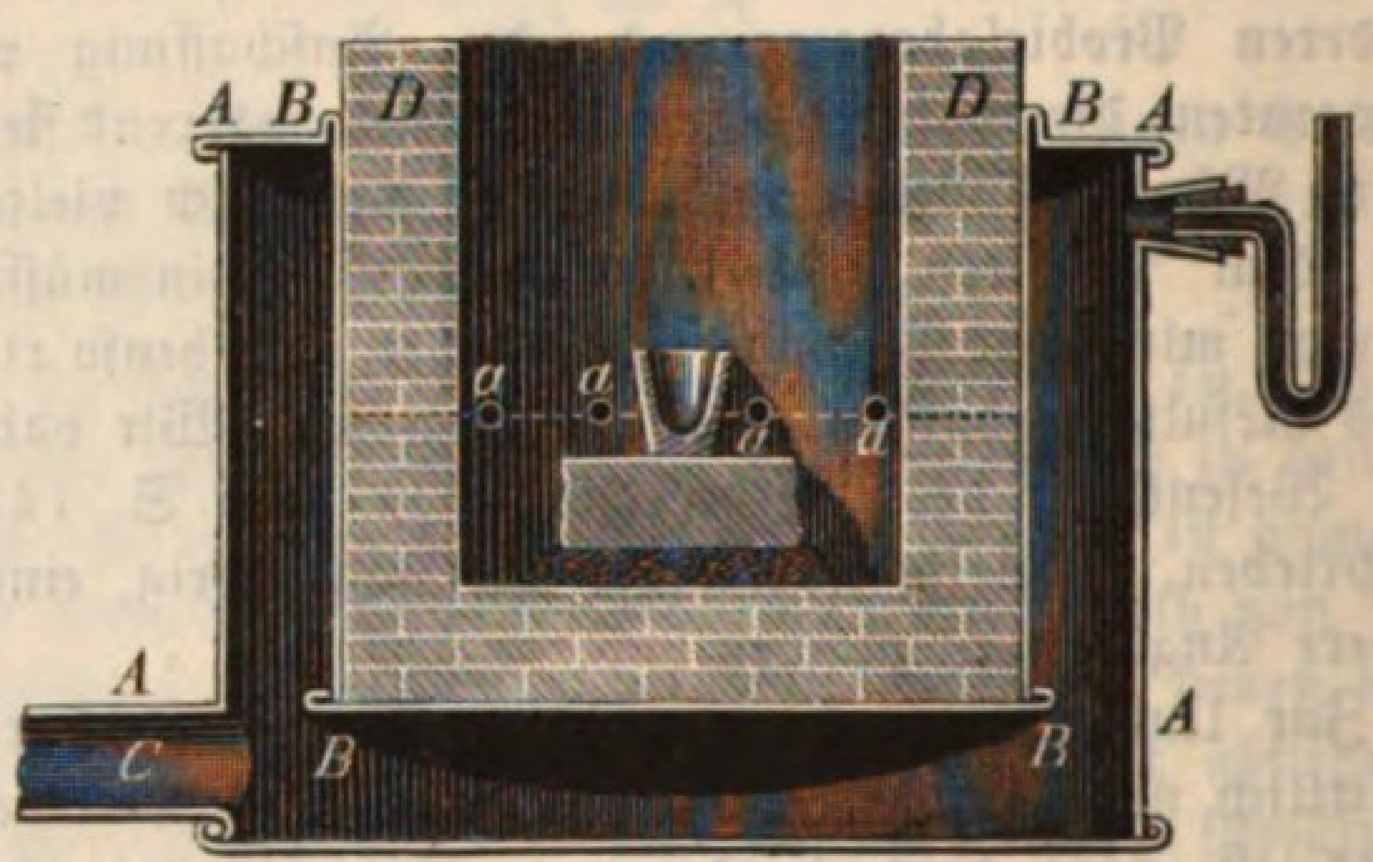
4) Probiren auf trocknem Wege. Bei diesem Verfahren der Goldgehaltsbestimmung in Erzen oder Legirungen bedient man sich namentlich der Wirkung des Feuers und gewisser Flußmittel. Es ist danach das Probiren auf trocknem Wege genannt worden. Man beseitigt dabei die unedlen Metalle durch Abtreiben und löst endlich das zurückbleibende Silber in Salpetersäure. Dieses Verfahren ist in allen Münzen eingeführt und wird überhaupt immer angewendet, wenn man eine große Anzahl von Bestimmungen zu machen hat.

Bei diesem Verfahren kommen drei verschiedene Operationen nach einander zur Anwendung. Bei Erzen müssen die fremdartigen nicht metallischen Beimischungen zuerst verschlackt werden, dann werden Kupfer und die übrigen Metalle mit Blei abgetrieben und endlich wird das Silber durch Quartation mit Scheidewasser ausgezogen. Im Princip ist daher dieses Verfahren ganz dasselbe, welches man im Großen anwendet, es unterscheidet sich nur dadurch von jenem, daß der Hüttenmann mit großen Mengen arbeitet, während der Probirer nur äußerst geringe Mengen anwendet und durch große Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit jeden, selbst den geringsten Verlust vermeidet. Die Probirer haben es darin zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, daß man das Probiren wohl eine der schärfsten chemischen Bestimmungsmethoden nennen kann.

Verschlackung der Gangart. Hinsichtlich der Vorbereitung der Probe gilt hier dasselbe, wie das oben bei der chemischen Analyse Gesagte, man braucht indessen nicht ganz so fein zu pulvern und kann sich namentlich das mühsame Zerreiben im Agatmörser ersparen, da die ganze Masse der Substanz in Fluß gebracht wird, wobei dann kein Goldverlust durch Umhüllung der Gangart befürchtet zu werden braucht. Auch die Quantität der anzuwendenden Probe muß sich nach den Umständen richten, 50 bis 100 Grm. werden indessen nicht zu viel sein, wenn es sich um die Untersuchung der gewöhnlichen goldführenden Gesteine handelt. Um sicherer zu gehen und um eine Controle für seine Arbeit zu haben, pflegt man immer zwei Proben zu gleicher Zeit in Arbeit zu nehmen; jede derselben mischt man auf einem Bogen Glanzpapier mit ihrem gleichen Gewicht Mennige oder Glätte, mit der Hälfte ihres Gewichts wasserfreier Soda und 5 Proc. Holzkohle. Die Mischung wird in einen Graphittiegel geschüttet, dieser durch einen aufgelegten Deckel lose verschlossen und dann in einen Probirofen gesetzt.

Die Probiröfen haben sehr verschiedene Constructionen, sie kommen aber alle darin überein, daß man eine möglichst intensive Hitze in einem kleinen Raum concentrirt. Die Verbrennung des Feuermaterials geschieht dann entweder, indem man den Ofen mit einem stark ziehenden Schornstein verbindet, oder indem man die Luft durch ein Gebläse in den Ofen treibt. Ein Ofen, der mehrfach zum Probiren von Erzen angewendet wird, ist in Fig. 821 dargestellt. Er unterscheidet sich von den übrigen namentlich dadurch, daß er

Fig. 821.



transportabel ist, einen kleinen Raum einnimmt und daß die Verbrennung durch Einführung von Luft mittelst eines Gebläses bewirkt wird. Er besteht aus zwei Theilen, einem äußeren Mantel von starkem Eisenblech A, in welchem sich ein cylinderförmiger eiserner Behälter B befindet, der, um ihn vor der Verbrennung zu schützen und um die Wärme besser zusammenzuhalten, mit einer Bekleidung von feuerfestem Thon oder Steinen D versehen ist. Die Luft wird durch ein Rohr C, welches mit einem Gebläse, Blasbalg oder Fächerventilator in Verbindung steht, in den äußeren Raum gepreßt und gelangt dann durch die kleinen Löcher $a\,a$ in den inneren Theil des Ofens. Der Druck der Luft kann durch ein seitwärts angebrachtes Manometer gemessen werden. Der Tiegel steht auf einer Unterlage gerade in dem Brennpunkt des Gebläses. Die Hitze, welche man in einem solchen Ofen, dessen innerer Durchmesser nicht mehr als 6 Zoll beträgt, hervorbringen kann, ist so hoch, daß man die schwer schmelzbarsten Metalle, Nickel, Mangan, Schmiedeeisen in kurzer Zeit zum Schmelzen bringen kann.

Die Mischung darf den Tiegel nicht mehr als zu Zweidrittel anfüllen, denn durch die Verbindung der Kieselsäure mit dem Natron, bei der Reduction des Bleies durch die Kohle, tritt eine ziemlich heftige Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ein, welche die zähe Masse aufwallen und schäumen macht, sie würde überfließen, wenn ihr nicht hinreichender Steigraum gelassen würde. Die Hitze wird so lange unterhalten, bis die ganze Masse in gleichmäßigen Fluß gekommen ist, dann verstärkt man das Feuer auf einige Zeit, bis

jede Gasentwicklung aufhört und die Schlacke klar und ruhig fließt. Der Tiegel wird dann mit einer Zange fest gefaßt, aus dem Feuer gehoben, einige Male sanft auf den Boden gestoßen, wodurch die Vereinigung der Metalltheile, welche noch in den Schlacken schwimmen, befördert wird, die Schlacke zuerst vorsichtig in eine Gießpuckel abgegossen, und dann der Rest in eine andere Form entleert. Sollten sich nach dem Erkalten in der zuerst abgegossenen Schlacke noch Bleikörner finden, so werden diese durch Heraushämmern von der Schlacke getrennt und mit der Hauptmasse des Bleies vereinigt. An der Hauptmenge des Bleies wird stets mehr oder weniger Schlacke hängen, diese trennt man, indem man das Metall auf einen blanken Amboß legt und einige leise Schläge mit einem Hammer darauf giebt. Die Gesammtmenge des vorhandenen Goldes und Silbers findet sich mit dem Blei vereint, welches dann später durch Abtreiben weiter verarbeitet wird.

Bei diesem Verfahren sollte man Schwefel-, Tellur- und Arsenverbindungen vorher stets so vollkommen, wie irgend möglich ist, abrösten und die Menge des anzuwendenden Bleioxyds so reguliren, daß stets Bleioxyd im Ueberschuß bleibt; denn wenn sich alkalische Sulfuride u. s. w. bilden, so geht ein großer Theil oder selbst die Gesammtmenge des Goldes in die Schlacke, da diese alkalischen Verbindungen eine große Affinität zum Golde haben. Röstet man die Verbindungen nicht, so erfordert z. B. Schwefelkies 30 Th. Glätte, Mispickel, Zinkblende, Kupferkies, Graukobalterz, Schwefelantimon 12 bis 15 Th. Glätte, um eine goldfreie Schlacke zu geben.

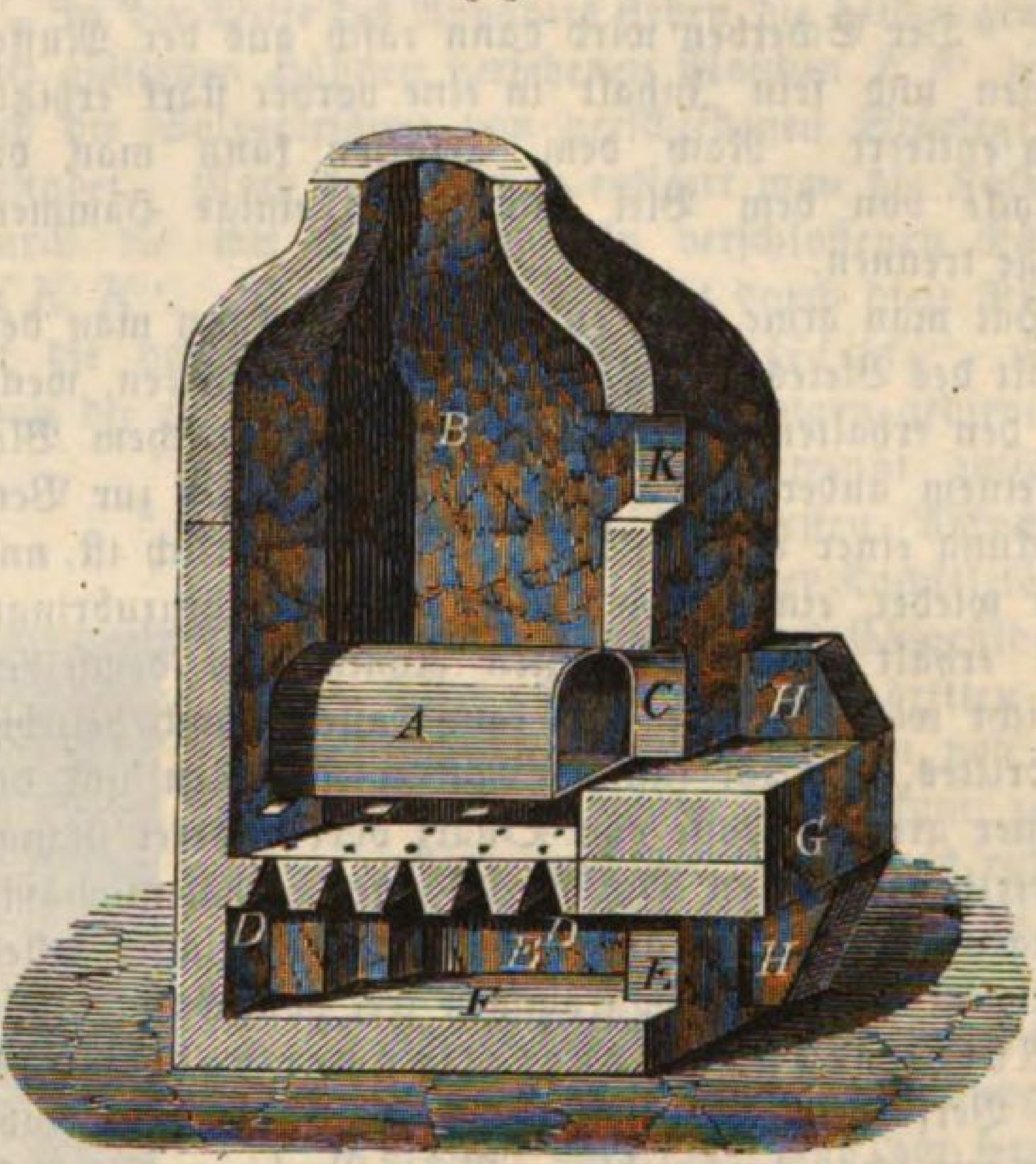
Die Hauptunbequemlichkeit dieses Verfahrens besteht darin, daß man eine große Quantität Blei erhält, welches abgetrieben werden muß, um die edlen Metalle zu gewinnen. Man kann aber z. B. bei ungerösteten Kiesen den großen Zusatz von Glätte umgehen, wenn man nach eingetretener Schmelzung vorsichtig kleine Quantitäten von Salpeter zusetzt, wodurch der Schwefel verbrannt wird. Man muß dann aber äußerst behutsam sein, denn wenn man zu viel Salpeter zusetzen würde, so würde keine Reduction des Bleies eintreten und alles Verbrennliche oxydirt werden. Die Reduction des Bleies ist aber sehr wesentlich, denn das metallische Blei nimmt die Gesammtmenge des in den Schlacken vertheilten Goldes auf und zieht es mit sich zu Boden. Ein anderer Nachtheil einer zu großen Menge Salpeter besteht darin, daß dieser wenigstens einen Theil des Goldes oxydirt und in die Schlacke führt, wodurch das Resultat ungenau ausfallen würde.

Legirungen, in denen sich Zinn oder Zink befinden, müssen ebenfalls mit etwas Salpeter eingeschmolzen werden, um diese Metalle zu oxydiren. Zu der geschmolzenen Masse fügt man dann auf 1 Th. Gold 16 Th. Blei und entzieht dadurch das Gold den Schlacken.

Nach einer anderen Methode verwendet man statt des Bleioxyds und der Soda metallisches Blei und erhitzt die Probe dann bei Luftzutritt auf einem flachen Gefäß, wobei der größte Theil des Bleies und die übrigen unedlen Metalle oxydirt werden und die Schlacke bilden. Das Erhitzen geschieht auf einem thönernen Probirscherben, einem platten Stück feuerfestem Thon, in das man vor dem Brennen an der Oberfläche eine flache Vertiefung gemacht hat, in der sich das geschmolzene Blei in einer dünnen Schicht ausbreiten kann und dabei dem Einfluß der Luft eine große Oberfläche darbietet. Das Verfahren ist daher ganz dem Abtreiben analog, nur mit dem Unterschied, daß die Schlacke nicht von dem Teste aufgesogen oder fortgeblasen wird, sondern sich über dem Bleibade ansammelt. Dieses ist aber gerade ein Hauptzweck, denn es soll nur so viel von dem Blei verbrannt werden, als erforderlich ist, mit der Kieselsäure und den fremden Metalloxyden eine Schlacke zu bilden, während der Rückstand dazu dient, die edlen Metalle aufzunehmen.

Zum Erhitzen dient der in Fig. 822 dargestellte **Muffelofen**. Der Ofen ist ganz aus feuerfestem Thon angefertigt, er besteht aus drei Stücken, die über

Fig. 822.



einander gesetzt werden und deren Fugen man mit feuerfestem Thon verstreicht. Der Haupttheil des Ofens ist die Muffel A, eine thönerne Röhre, die an ihrem hinteren Ende verschlossen, vorn aber offen ist. An jeder Seite ist ein, in unserer Figur nicht gezeichneter Einschnitt angebracht, um die Circulation der Luft im Innern zu befördern. Die Muffel ruht im Ofen auf thönernen Unterlagen, die an den Seitenwänden des Ofens befestigt sind. Die Muffel selbst wird aber weiter nicht befestigt, damit sie, sobald sie schadhaft wird, leicht beseitigt und durch eine neue ersetzt werden kann.

Der Heizraum B wird theils von oben, theils durch die Oeffnung K mit einer Mischung von Holzkohlen und Kohks gefüllt, die die Muffel ringsherum umgeben und auf dem Roste D verbrennen. Die Luft tritt durch die Oeffnung E in den Aschenfall F, wird hier schon bedeutend erhitzt und gelangt dann durch die Oeffnungen des Rostes D zu dem Brennmaterial. Die durch die Backen H unterstützte Platte G dient dazu, um Scher-

ben, Tiegel u. dgl. verglühen zu lassen, ehe man sie ganz vom Ofen entfernt.

Das Erz wird entweder auf dem Scherben mit seinem doppelten Gewicht Blei vermischt, oder man schmilzt das Blei erst ein und setzt dann das feingepulverte und abgeröstete Erz hinzu, verschließt die vordere Oeffnung der Muffel durch einen thönernen Vorsatz, um gleich anfangs eine kräftige Hitze zu geben. Nach einiger Zeit öffnet man die Muffel wieder, durch den Luftstrom fängt das Blei rasch an zu treiben, das Bleioxyd bildet mit der Kieselsäure eine Verbindung, die immer leichter schmelzbar wird, je mehr Bleioxyd durch fortschreitende Oxydation entsteht. Gegen Ende der Operation verstärkt man das Feuer etwas, um die Schlacke möglichst dünnflüssig zu machen, damit sich das darin suspendirte Metall um so leichter absetze. Das Ende der Operation erkennt man daran, daß die Schlacke von einem rothglühenden eisernen Stabe, den man hineintaucht, leicht abtropft und keine Sandkörner u. dgl. mehr zeigt. Der Scherben wird dann rasch aus der Muffel gezogen und sein Inhalt in eine vorher stark erhitzte Form entleert. Nach dem Erkalten kann man die Schlacke von dem Blei leicht durch einige Hammerschläge trennen.

Hat man arme Erze zu probiren, so kann man den Gehalt des Bleies an edlen Metallen concentriren, wenn man den erhaltenen Bleikönig mit so viel frischem Blei auf einem anderen Scherben einschmilzt, als zur Verschlackung einer anderen Menge Erz erforderlich ist, und dann wieder eine gewogene Menge Erz hinzubringt. Man erhält so einen zweiten König von demselben Gewicht wie der erste und kann dasselbe noch beliebig ein drittes, viertes, fünftes Mal wiederholen und die in einer großen Masse von Quarz oder anderer Gangart vertheilten edlen Metalle in einer verhältnißmäßig geringen Menge Blei ansammeln. Die Schlacken fallen bei diesem Verfahren vollkommen frei von Gold.

Abtreiben und Quartation der Goldprobe. Das Verfahren des Abtreibens im großen Maßstabe haben wir schon beschrieben. Beim Probiren des Goldes ist die Methode im Princip dieselbe; sie unterscheidet sich nur dadurch von der Ausführung im Großen, daß die Gesammtmenge des sich bildenden Bleioxyds von der Kapelle oder dem Teste eingesogen wird. Die Probirkapellen werden von demselben Material angefertigt wie die großen Teste, bei uns in Deutschland nimmt man dazu meistens eine Mischung von 1 Th. ausgelaugter Holzasche und 2 Th. Knochenasche, in England reine Knochenasche. Die Anfertigung dieser kleinen Kapellen ist ungemein einfach. Der nach unten etwas conisch zulaufende Ring *A* der Form, Fig. 823, wird mit dem schwach angefeuchteten Gemenge gefüllt, dieses darin fest eingedrückt und dann der Stempel *B* aufgesetzt und durch einen Schlag mit einem hölzernen Hammer eingetrieben. Da am unteren Theile des Stempels eine linsenförmige Erhöhung angebracht ist, so wird dadurch in der Knochenasche eine dieser entsprechende Vertiefung gebildet. Man braucht dann den Ring nur herumzudrehen, mit einem hölzernen glatt abgedrehten Klotz sanft gegen den Boden zu drücken, um die fertige Kapelle, Fig. 824, herauszunehmen. Sie wird darauf zuerst an der Luft vollkommen ausgetrocknet und nachher in die Nähe des Ofens gebracht, um den Rest von Feuchtigkeit zu verjagen. Die Dimensionen der Kapelle müssen sich natürlich nach der Größe der abzutreibenden Probe richten; für gewöhnliche Goldproben macht man sie ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll breit und die Höhlung $\frac{3}{4}$ Zoll tief. Hat man größere Quantitäten abzutreiben, wie z. B. Bleikönige, die bei der Verschlackung von Erzen fallen, so muß man die Größe der Kapelle dem entsprechend einrichten und kann dabei annehmen, daß die Kapelle durchschnittlich ihr gleiches Gewicht Bleioxyd zu absorbiren vermag.

Fig. 823.



Fig. 824.



Solche Goldlegirungen, welche nur Kupfer enthalten, pflegte man früher nur mit Blei abzutreiben. In neuerer Zeit hat man aber gefunden, daß der Kupfergehalt dadurch nicht vollkommen beseitigt werde und daß man einen Goldverlust dabei hat, namentlich wenn man sehr stark heizt, denn das Gold ist nicht vollkommen feuerbeständig, sondern Spuren davon können sich verflüchtigen und eine geringe Menge wird mechanisch von der Kapelle aufgesogen — Kapellenraub. So gering diese Quantitäten auch sind, so üben sie doch auf das Resultat der Untersuchung, bei der man nur mit äußerst kleinen Gewichtsmengen operirt, einen wesentlichen Einfluß aus. Man muß daher dafür sorgen, diese Verluste so weit wie irgend thunlich zu verringern, denn absolut zu vermeiden sind sie nicht. Es geschieht dadurch, daß man eine gewisse Menge Silber hinzufügt, die beiläufig das $2\frac{1}{2}$fache des Goldes erreicht. Auch bei silberarmen Legirungen setzt man immer noch so viel chemisch reines, vollkommen goldfreies Silber zu, daß dieses die $2\frac{1}{2}$fache Menge des Goldes beträgt, weil sonst die Salpetersäure das Silber nicht vollkommen ausziehen würde. Trotzdem ist es nicht möglich, die letzten Spuren des Silbers zu entfernen; man würde daher einen scheinbar zu hohen Goldgehalt finden, doch diese Quantität des Silbers ist so gering, daß sie durch den Kapellenraub, durch den stets eine Spur von Gold verloren geht, compensirt wird.

Auch die Quantität des Bleies ist von wesentlichem Einfluß auf das Resultat; es haben sich dabei durch die Erfahrung bestimmte Verhältnisse herausgestellt, die wir weiter unten angeben werden.

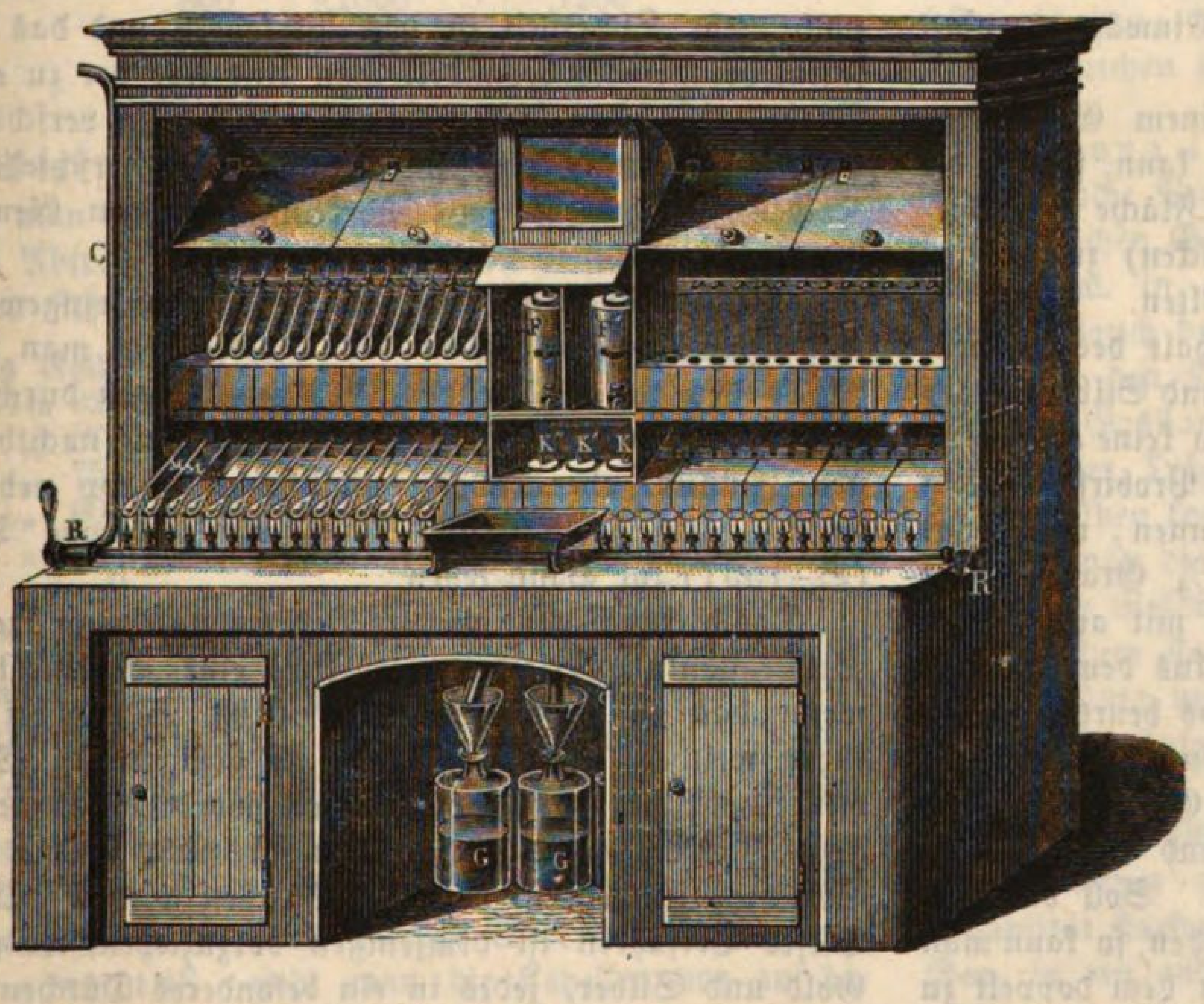
Nachdem das Abtreiben beendigt ist, was man daran erkennt, daß sich zuerst der Silberblick zeigt und dann die Probe plötzlich erstarrt, zieht man die Kapelle aus der Muffel, läßt sie erkalten, hebt das Korn vorsichtig mit einer stumpfen Zange heraus, befreit es durch Abbürsten mit einer Kratzbürste von allem Anhängenden, hämmert es auf einem polirten Stahlamboß mit einem polirten Hammer zu einer Platte aus und läßt diese durch ein Streckwerk gehen. Das dünne Blech wird nun zu einem Röllchen aufgewickelt und dieses mit Sal-

petersäure gekocht. Da man stets eine ganze Reihe von Goldproben gleichzeitig vornimmt, so thut man entweder die vorher numerirten Röllchen zusammen in ein großes Digerirglas und kocht sie darin mit Salpetersäure, oder man bringt jedes einzelne Röllchen in ein besonderes Kölbchen und kocht jedes für sich. Das letztere Verfahren ist wohl jedenfalls vorzuziehen, denn die große Anzahl der kleinen sehr porösen Goldröllchen werden sich bei der durch das Kochen bewirkten kräftigen Bewegung leicht gegenseitig abreiben, wodurch ein Verlust entstände, der das Resultat der Arbeit eines ganzen Tages zu nichte machen würde. Nach dem ersten Kochen gießt man die heiße Flüssigkeit rasch ab und ersetzt sie durch neue concentrirtere Säure, denn man hat gefunden, daß die Gesammtmenge des Silbers nicht durch einmaliges Kochen zu entfernen sei. Die meisten Probirer kochen sogar noch ein drittes Mal, um ganz sicher zu gehen.

Der Apparat, dessen man sich zum Kochen der Goldröllchen in einzelnen Kolben bedient, ist in Fig. 825 dargestellt. Er wurde in dieser Form zuerst in der Pariser Münze eingeführt, und hat sich so zweckmäßig erwiesen, daß er von dort in die größten englischen Probiranstalten und viele andere übergegangen ist.

MMM sind die Kölbchen, in denen die Goldproben mit Salpetersäure gekocht werden, sie werden un-

Fig. 825.



ten durch messingene Ringe gehalten und ruhen so unmittelbar über den Gasbrennern, deren Oeffnungen schief gebohrt sind, so daß die Flämmchen, ohne sich zu vereinigen, das Glas umgeben, ohne es aber zu berühren. Der Hals der Kölbchen mündet in einen langen Schlitz, der mit einem stark ziehenden Schornsteine in Verbindung steht, um alle Dämpfe der Säure sofort abzuleiten; der Hals liegt auf einem kleinen Einschnitt, um ein Abgleiten von der Unterlage, die am zweckmäßigsten aus schwarzem Schiefer angefertigt wird, zu verhindern. Das Hauptrohr *C* leitet das Gas in das Rohr *RR'*, in welches die einzelnen Brenner eingeschraubt werden. Jeder Brenner hat seinen eigenen Hahn, um die Flamme verstärken zu können, außerdem befindet sich bei *R* ein Haupthahn, durch den der Zustrom des Gases zu sämmtlichen Brennern regulirt wird. Diese Einrichtung ist äußerst zweckmäßig, denn da man stets eine große Anzahl von Proben auf einmal macht, so braucht man nur ein- für allemal die kleinen Hähne richtig zu stellen, um dann durch Oeffnen oder Schließen des Haupthahns die Temperatur unter sämmtlichen Kölbchen steigern oder verringern zu können. Nach beendigtem Kochen schließt man den Haupthahn ganz ab, hebt die Kölbchen von den Brennern und setzt sie, wie die Figur zeigt, auf die zweite Reihe, um sie abkühlen zu lassen. Oberhalb derselben ist ebenfalls eine schlitzförmige Oeffnung, durch die die Dämpfe in den Schornstein gelangen.

In der Mitte des Apparats stehen die beiden großen, mit gläsernen Hähnen versehenen Flaschen *FF*, worin sich die Salpetersäure von verschiedenen Stärkegraden befindet. Nach dem Kochen entleert man die Kölbchen durch die mit Porzellandeckeln verschlossenen Röhren *KK'K''*. Die saure Lösung fließt durch diese Röhren in die darunter stehenden Flaschen *GG'G''*, worin man die zu den verschiedenen Abkochungen gedient habenden Säuren getrennt auffängt. Die Säure der ersten Abkochung wird später mit einer Kochsalzlösung vermischt, um daraus Chlorsilber zu fällen; die Säure der dritten Abkochung hat nur Spuren von Silber aufgenommen und kann zweckmäßig, nachdem sie auf das richtige specifische Gewicht gebracht ist, bei folgenden Operationen zum ersten Kochen benutzt werden. Die Säure, welche man zur zweiten Kochung gebraucht hat, muß man vor fernerer Verwendung prüfen; enthält sie nur sehr wenig Silber und hat sie noch den richtigen Säuregehalt, so kann man sich ihrer ebenfalls zum Lösen bedienen, sonst fällt man sie aber mit Kochsalz.

Nach dem letzten Kochen gießt man die saure Lösung ab und ersetzt sie durch reines destillirtes warmes Wasser, und wäscht damit so lange, bis das Wasser keine Spur von Silber mehr aufnimmt. Dann füllt man das Kölbchen bis zum Rande mit Wasser, stülpt einen kleinen Tiegel von unglasirtem, also porösem Porzellan über die Oeffnung und kehrt das Ganze rasch um. Das Goldröllchen wird im Wasser herabsinken und in den Tiegel fallen. Man hebt nun das Kölbchen langsam so weit in die Höhe, daß der Tiegel sich ganz mit Wasser anfüllt, nähert die Mündung des Glases dem Rande des Tiegels und zieht diesen durch eine geschickte Bewegung unter dem Kölbchen weg, welches dann seinen Inhalt in ein darunter gestelltes Ge-

fäß entleert. Vorsichtig wird das Wasser aus dem Tiegel abgegossen und dieser zuerst auf den Vorsprung der Muffel gesetzt, um auszutrocknen, was sehr rasch geschieht, und dann in der Muffel nochmals zum Glühen erhitzt, um das Röllchen compact zu machen. Durch Wägung findet man dann den Goldgehalt.

Nachdem wir so die Methode des Probirens im allgemeinen Umrisse angegeben haben, wollen wir das specielle Verfahren beschreiben, wie es aus den Berathungen der Versammlung deutscher Münzmeister in Wien hervorgegangen und in allen deutschen Münzstätten officiell eingeführt ist*).

Probirgewicht. Als Probirgewicht kommt fortan das Tausendtheil des Münzpfundes (= $\frac{1}{2}$ Gramm = 500 Milligrammen) in Anwendung, welche Einheit wiederum in 1000 Theile zerfällt. Der kleinste Gewichtstheil bei der Goldgehaltsbestimmung ist ein Tausendtheil dieser Probirgewichtseinheit.

Form der Probe. Die Schöpfprobe bildet die Regel, da sie den Gehalt der ganzen Schmelzmasse am richtigsten angiebt. Sie besteht entweder aus Granalien, in Wasser mit der Ruthe bereitet, oder aus einem kleinen Barren oder Zain, in einem kleinen Einguß gegossen. Jene haben den Vorzug, da bei einem kleinen Barren oder Zain viel leichter Veränderungen der Mischung durch die verschiedenen Krystallisationsverhältnisse der mit einander legirten Metalle zum Vorschein kommen. Aus den gut getrockneten Granalien werden die geeignetsten ausgewählt und auf dem rein gehaltenen Amboß, behufs des Einwägens, platt geschlagen.

Wird die Gehaltsangabe von einem Goldbarren verlangt, der nicht geschmolzen werden kann, so sind die Aushiebe aus der oberen und unteren Fläche des Barrens (nicht von den Kanten oder Ecken) zu nehmen und für das Einwägen getrennt zu halten.

Vorprobe. Der ungefähre Gehalt des zu prüfenden Goldes muß wegen des Blei- und Silberzusatzes bekannt sein. Hat der Probirer davon keine Kenntniß, so wird eine Vorprobe nöthig. Der Probirstein giebt selten den Gehalt nahe genug zu erkennen; man wägt daher $\frac{1}{2}$ Probirgewichtseinheit = $\frac{1}{4}$ Gramm oder 250 Milligramme ein und treibt diese mit ausreichend erachtetem Blei in hoher Hitze ab. Aus dem Gewicht und der Farbe des erhaltenen Goldkorns beurtheilt man in den meisten Fällen annähernd genug (bis auf 50 Tausendtheile) den zu erwartenden Goldgehalt, um danach das anzuwendende Treibblei und Beschickungssilber genügend bestimmen zu können. Soll der Silbergehalt im Golde auch angezeigt werden, so kann man denselben aus der Differenz zwischen dem doppelt zu rechnenden Gewicht dieses Korns und dem der später erhaltenen Goldröllchen entnehmen. Das Goldkorn selbst wird zurückgelegt und nicht zur Untersuchung auf den Goldgehalt (der zu arm ausfallen würde) verwendet; es sei denn, daß man es, um den Goldgehalt bis auf einige Tausendtheile für genaue Silberbeschickung kennen zu lernen, als Vorprobe quartirte und als ein Röllchen in Salpetersäure einmal kochen wollte.

Einwägen der Probe. Von jeder anzustellenden Goldprobe sind zweimal 250 Milligramme, d. i. 500 Tausendtheile der Probirgewichtseinheit einzuwägen, damit man für jede Probe zwei Goldröllchen erhält und in deren Uebereinstimmung beim Auswägen eine Gewähr gegen zufällige Unregelmäßigkeiten oder Verluste findet. Obgleich vorausgesetzt wird, daß die Goldprobirwagen, bei der Belastung von einer Probirgewichtseinheit oder 500 Milligrammen auf jeder Schale, wenigstens $\frac{1}{4}$ Tausendtheil sehr deutlich anzeigen, so ist doch das Umschalen der eingewogenen Portionen sehr anzurathen, da die Wagen, je empfindlicher sie sind, um so leichter durch Staub, Zugluft, ungleiche Erwärmung oder elektrische und magnetische Einwirkungen einer Veränderung des Gleichgewichts ausgesetzt bleiben. Hat man zwei Aushiebe aus einem Barren vor sich, so wägt man von jedem, dem oberen wie dem unteren Aushieb, 500 Tausendtheile ab, damit aus der Vergleichung beider Röllchen beim Auswägen die Gehaltsdifferenzen im Barren erkannt werden können. Die eingewogenen Probehälften werden in ein Dütchen von nicht zu starkem, auf dem Bleibade ruhig verbrennendem Papier geschüttet und vorläufig lose eingewickelt.

Will man bei mehreren anzustellenden Goldproben noch mehr Sicherheit in das Verfahren und das Resultat bringen, so behandelt man eine jede der zu einer Probe gehörenden beiden Gewichtshälften in verschiedenen Treiben und kocht sie, gesondert, in verschiedenen Kolben, woraus sie mit übereinstimmendem Gewicht hervorgehen müssen.

Silberbeschickung. Zu den beiden eingewogenen Probirgewichtshälften des Goldes setzt man $2\frac{1}{2}$ Theile des zu erwartenden Goldgehalts von durchaus goldfreiem feinem Silber, welche man, ohne nachtheiligen Einfluß, eher etwas reichlich als knapp nehmen kann. Zur Erleichterung kann man folgende Tafel (S. 1537) zur Hand legen.

Das hiernach ohne weitere Berechnung einzuwägende Silberquantum erleidet natürlich eine Modification, wenn das zu probirende Gold selbst Silber bei sich führt, welches dabei in Abzug zu bringen ist. Man öffnet vorsichtig das Papierdütchen, worin die eingewogene Portion Gold eingewickelt ist, und schüttet das Silber hinzu, worauf man das Dütchen wieder schließt. Dieses Verfahren ist demjenigen vorzuziehen, wo man Gold und Silber, jedes in ein besonderes Dütchen gewickelt, nach einander in das Bleibad der Kapelle einträgt. Hat man häufig Gold von einem bestimmten Gehalt zu probiren, z. B. die Tiegel- und Stockproben von Goldmünzen, so kann die Silberbeschickung, in Dütchen gewickelt, vorräthig gehalten und dann die Portion des Goldes dieser hinzugefügt werden, wodurch während der Arbeit an Zeit gewonnen wird.

*) Baier. Kunst- und Gewerbeblatt 1857, 139; Dingler's polytechn. Journ. 144, 41.

Goldgehalt in Tausendtheilen.	Silberbeschickung für 500 Tausendtheile der Probirgewichts-Einheit.	
	$2\frac{1}{2}$ Theile	3 Theile
	Tausendtheil	Tausendtheil
1	1,25	1,5
2	2,50	3
3	3,75	4,5
4	5	6
5	6,25	7,5
6	7,50	9
7	8,75	10,5
8	10	12
9	11,25	13,5
10	12,50	15
20	25	30
30	37,50	45
40	50	60
50	62,50	75
60	75	90
70	87,50	105
80	100	120
90	112,50	135
100	125	150
200	250	300
300	375	450
400	500	600
500	625	750
600	750	900
700	875	1050
800	1000	1200
900	1125	1350
1000	1250	1500

Bleischweren. Zum Abtreiben des Goldes bedarf man in der Regel doppelt so viel reines Blei als zum Abtreiben eines gleichhaltigen Silbers. Hiernach stellen sich die anzuwendenden Bleischweren also:

feines Gold	8	Schweren	($^{4000}/_{1000}$)
980 bis 920 Tausendtheile	12	"	($^{6000}/_{1000}$)
920 " 875 "	16	"	($^{8000}/_{1000}$)
875 " 750 "	20	"	($^{10000}/_{1000}$)
750 " 600 "	24	"	($^{12000}/_{1000}$)
600 " 350 "	28	"	($^{14000}/_{1000}$)
350 " 0 "	32	"	($^{16000}/_{1000}$)

Diese sieben Bleigewichte, am besten in Kugelform gegossen und vorräthig gehalten, sind genügend für die Praxis.

Abtreiben. Das Blei wird zuerst in die Kapelle gelegt und die eingewickelte, mit Silber beschickte Probe in das Bleibad eingetragen, sobald dasselbe zu treiben angefangen hat. Nachdem das Werk wieder zum Treiben gebracht ist, zieht man die Kapellen vor auf die Stelle, wo Silber abzublicken pflegt, und schiebt sie wieder hinten in die Muffel, wenn $\frac{2}{3}$ des Bleies abgetrieben ist, so daß der Blick vollständig erfolgt, dann aber, nach Beendigung des letzten Feinbrennens, das Korn auch gleich erstarrt. Mit dem Herausnehmen der Kapellen muß man noch langsamer zu Werke gehen als beim Silber, denn wenn auch das sogenannte Spratzen seltener bei Goldproben vorkommt, so ist für die Dehnbarkeit des Korns eine zu schnelle Abkühlung oft von nachtheiligen Folgen.

Laminiren oder Strecken. Die mittelst einer inwendig glatten Drahtzange aus der Kapelle gehobenen Körner werden von dem etwa anhaftenden Heerd durch leises Zusammendrücken und Bürsten gereinigt. Das gleichmäßige Andrücken des Randes ist überhaupt zu empfehlen, damit die Plättchen nach dem Schlagen oder Strecken nicht zackig werden. Man glüht die gereinigten Körner, ehe man sie mit dem sauber gehaltenen Laminirhammer auf reinem Amboß platt schlägt, glüht dann die Plättchen zum zweiten Mal und fährt entweder fort, mit dem Laminirhammer sie bis zu einem kreisförmigen Plättchen von ungefähr 18 Millimeter Durchmesser gleichmäßig dünn auszuhämmern, oder besser, man streckt sie auf einem kleinen Streckwerke zu einem ovalen Plättchen von ungefähr 25 Millimeter Länge und 12 Millimeter Breite. Es ist mit diesem Maß, das hier für ein Probirgewicht von 500 Milligrammen und für feines Gold angegeben, übrigens von der Masse abhängig ist, nicht so genau zu nehmen, indem es nur darauf ankommt, wie weit man darin gehen kann, ohne ein Zerbrechen befürchten zu dürfen. Die geschlagenen Plättchen macht man gewöhnlich so dünn, daß sie sich, schüsselförmig gehalten, leicht mit den Fingern durchbiegen lassen. Vor dem Aufwickeln über eine geeignete Spitzzange zwischen den trocknen Fingern werden die Goldröllchen mit Zahlenpunzen und Hammer numerirt und dann noch einmal durchgeglüht, jedoch nicht an zu heißer Stelle in der Muffel, damit keine Blasen entstehen. Das Aufwickeln muß nicht zu fest geschehen; das Dazwischenlegen von Papier oder Kartenblättchen ist dabei überflüssig.

Kochung in Salpetersäure. Man übergießt eine einfache Probe von zwei Röllchen mit dem 12- bis 16-fachen Gewicht reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. in einem Glaskolben von solcher Größe, daß der Bauch damit reichlich zur Hälfte angefüllt wird, und stellt den Kolben auf ein Kohlenfeuer oder auch über eine Gasflamme, auf einen siebartig durchlöcherten Teller oder Träger. Will man mehrere Röllchen in einem Kolben kochen, so hat es weiter keinen Anstand, als daß man die Fertigkeit besitzen muß, die leicht zerbrechlichen Goldröllchen nach beendigtem Kochen unverletzt aus dem Kolben zu bringen, wobei das Quantum Salpetersäure verhältnißmäßig verringert werden kann. Dieser erste Aufguß kocht mit dem Röllchen so lange, bis alle rothen Dämpfe aus dem Hals des Kolbens verschwunden sind. Gleich nachdem man die Röllchen auf das Feuer gebracht hat, gießt man eine gleiche Quantität starker, reiner Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. in ein anderes Kölbchen mit engem, zum Ausgießen gut geformtem Hals und stellt dasselbe ebenfalls, zum allmäligen Erwärmen, auf Kohlenfeuer, so daß diese stärkere Säure nach beendigter erster Kochung ebenfalls siedend heiß geworden ist. Man nimmt nun den von den rothen Dämpfen befreiten Kolben mit den Goldröllchen mittelst Papier-, Zeug- oder Lederlappen vom Feuer, gießt die kochende, salpetersaure Silberauflösung rasch und geschickt ab, ergreift den zweiten Kolben mit siedender, stärkerer Säure auf dieselbe Weise mit der rechten Hand, indem man den ersteren der lin-

ken übergiebt, und gießt rasch, aber vorsichtig, die starke Salpetersäure auf die Goldröllchen, die man nun sogleich wieder aufs Feuer stellt. Das Kochen wird alsbald seinen Fortgang nehmen und 10 Minuten lang fortgesetzt. Ist der zu erwartende Goldgehalt über 750 Tausendtheile, so bereitet man auf dieselbe Weise die zweite Kochung mit starker Säure von ebenfalls 1,30 spec. Gew. vor, die man dann abermals wenigstens 10 Minuten lang fortsetzen läßt.

Bei unregelmäßigem Kochen erleichtert ein hineingeworfenes Stückchen Kohle die Dampfentwicklung und verhindert heftiges Aufwerfen der Flüssigkeit*).

Abspülen. Nach Beendigung der letzten Kochung wird die Salpetersäure abgegossen und mit erwärmtem destillirtem Wasser der Kolben ausgewaschen. Man läßt das Wasser langsam, unter beständigem Umdrehen des Kolbens, einfließen, bis der Bauch desselben zu $^2/_3$ des Raumes angefüllt ist, und wiederholt dieses, nach dem Abgießen des Abspülwassers, noch zweimal, damit nicht bloß die Röllchen, sondern auch die Wände des Kolbens ganz vom salpetersauren Silber befreit werden. Zum vierten Mal gießt man den Kolben ganz voll Wasser und indem man einen Thonscherben auf die Mündung hält, kehrt man denselben langsam um, damit die Goldröllchen allmälig in den Scherben gleiten. Ist das Abspülen auf diese Weise ausgeführt, dann wird das nach dem Abheben des Kolbens in demselben bleibende Wasser nicht mehr auf Silber reagiren, welcher Zweck erreicht werden muß.

Ausglühen der Goldröllchen. Der unverglaste, das Wasser auffaugende Thonscherben, worauf sich die Goldröllchen befinden, hat am besten auf der einen Hälfte des flachen Bodens einige Rinnen, in die man die Röllchen, ohne sie mit einer Kluse berühren zu müssen, unter Wasser einrüttelt, so daß sie getrennt liegen und nicht in Berührung gerathen können. Auf diese Weise sind sie am wenigsten einer Beschädigung und beim Glühen dem Aneinandersintern ausgesetzt**). Das Ausglühen erfolgt nach vorhergegangener völliger Abtrocknung vor der Muffel, an deren hinterer Wand, und wird bis zum Weißglühen der Röllchen fortgesetzt.

Auswägen der Goldröllchen. Nachdem man den Scherben hat aus der Muffel genommen und verglühen lassen, werden die Goldröllchen, insofern mehrere auf einem Scherben liegen, nach der Nummer ausgesucht und paarweise geordnet. Die beiden zu einer Probe gehörenden prüft man zunächst auf das übereinstimmende Gewicht, welches bei gelungener Arbeit sich bestätigen wird. Hiernach giebt das Gewicht beider Röllchen zusammen den Goldgehalt.

*) Man bedient sich sehr zweckmäßig dazu eines kleinen Kohlenkügelchens, welches man erhält, wenn man gelbe Erbsen, mit Kohlenpulver geschichtet, in einem Tiegel so lange glüht, bis keine Dämpfe mehr entweichen.

**) Bei Anwendung der kleinen Porzellantiegel, in welche man höchstens je zwei zu einer Probe gehörender Röllchen bringt, braucht man ein Aneinandersintern nicht zu fürchten.

Die Platinmetalle, Platin, Rhodium und Iridium, welche sich häufig im Golde finden, erschweren das Probiren sehr. Platin in geringer Menge löst sich mit dem Silber auf, ein größerer Gehalt ist aber nicht durch einmalige Behandlung zu entfernen. Man erkennt die Gegenwart des Platins daran, daß das Korn nach dem Abtreiben an der Oberfläche krystallinisch und rauh erscheint. Sobald man dieses bemerkt, bringt man die Probe zu Ende, wägt das Röllchen, treibt es nochmals mit Silber und Blei ab und wiederholt dies so lange, bis das Gewicht constant bleibt. Noch schlimmere Feinde des Probirers sind die beiden anderen Metalle, die man an den schwarzen Flecken erkennt, die sie auf der Oberfläche des Korns bilden. Sie sind in keiner Säure löslich; man kann in einer solchen Probe dann nur den Goldgehalt durch Lösen in Königswasser, Filtration der Flüssigkeit und Fällung mit Eisenvitriol bestimmen.

Ein wesentliches Moment bei dem Probiren ist die Anwendung einer vollkommen reinen Salpetersäure, denn wenn diese auch nur Spuren von Chlor enthält, so kann man nicht sicher sein, absolut genaue Resultate zu erhalten, da selbst die geringste Menge Chlor auf das Gold lösend wirkt. Man erkennt den Chlorgehalt der Salpetersäure daran, daß sie, mit einigen Tropfen salpetersauren Silbers versetzt, ein schwaches Opalisiren wenn wenig Chlor zugegen ist, oder eine deutliche Trübung bei größerem Chlorgehalt zeigt. Um diesen Einfluß ganz zu vermeiden, thut man am besten, gleich nach Empfang der Säure diese mit einer kleinen Menge salpetersauren Silbers zu versetzen. Nach Verlauf einiger Tage hat sich alles Chlorsilber zu Boden gesetzt, man zieht die klare Säure dann mit einem Glasheber in die Standgefäße ab. Den Rest der Säure filtrirt man durch eine Schicht von Asbest, welche vorher mit Salpetersäure ausgekocht und wieder ausgewaschen ist.

Statistische Nachrichten über Gewinnung und Umlauf der edlen Metalle in den verschiedenen Ländern. In den statistischen Berichten wird sehr häufig das Gold und das Silber unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung „edle Metalle" zusammengezogen; selbst wenn sie getrennt aufgeführt werden, so gewährt doch das Verhältniß, in welchem sie zu einander stehen, ein großes Interesse. In den folgenden Tabellen werden wir daher beide gemeinschaftlich aufführen, wodurch man eine genauere Uebersicht erhält, und wodurch spätere Wiederholungen ähnlicher Gegenstände vermieden werden.

In einem Werke, welches von Jacob im Jahre 1831 geschrieben wurde, finden sich viele höchst interessante statistische Nachrichten über die edlen Metalle; er beginnt in diesem Buche mit der ersten geschichtlichen Zeit und führt es bis zur Gegenwart fort. Jacob weist nach, daß der größte Theil der edlen Metalle während der Weltherrschaft der Römer nach Rom gelangte, bis zur Zeit des Augustus, als die Ausbeutung der Bergwerke in Illyrien und Spanien plötzlich aufhörte; während einer langen, auf diesen Zeitabschnitt folgenden Periode kam keine irgend wie bedeutende Menge Gold und Silber in Circulation. Er stellte eine

Tafel zusammen, in welcher das Verhältniß der Abnahme der Reichthümer berechnet ist; obgleich man sie nur als annähernd richtig bezeichnen kann, wollen wir ihr doch hier einen Platz anweisen.

Werth der im römischen Reiche circulirenden edlen Metalle.

Jahr		
14	358,000,000	Pfd. St.
50	322,200,000	"
86	287,980,000	"
122	259,182,000	"
158	233,263,800	"
194	209,937,420	"
230	181,943,678	"
266	163,749,311	"
302	147,374,380	"
338	132,636,942	"
374	119,373,248	"
410	107,435,924	"
446	96,692,332	"
482	87,033,099	"
518	78,229,700	"
554	70,406,730	"
590	63,364,057	"
626	57,027,652	"
662	51,324,887	"
698	46,192,399	"
734	41,573,160	"
770	37,415,840	"
806	33,674,256	"

Während der Abnahme und des Verfalls des römischen Reiches betrug die Gewinnung der edlen Metalle nicht mehr, als ihrer durchschnittlichen jährlichen Abnutzung entsprach, und mit Ausnahme der ungarischen und schwedischen Bergwerke, die nicht vor dem achten oder neunten Jahrhundert in Betrieb gesetzt zu sein scheinen, wurde vor der Entdeckung Amerikas durch Columbus im Jahre 1492 keine neue Goldquelle aufgefunden. Dieses Ereigniß hatte im Lauf des nächsten Jahrhunderts einen bedeutenden Zufluß der Metalle nach Europa zur Folge; die Quantitäten waren aber nur nach damaligen Begriffen so erstaunlich groß, wie sie geschildert wurden; im Vergleich zu den californischen und australischen Sendungen der Neuzeit sind sie verschwindend klein. In den Jahren 1492 bis 1500 kam von Amerika, nach Humboldt, nicht mehr Gold und Silber nach Europa, als einem jetzigen Werthe von 52000 Pfd. St. entspricht; während des 16. Jahrhunderts betrug dort die jährliche Ausbeute nicht mehr als 500,000 Pfd. St., während die in den beiden letzten Jahren von Californien und Australien nach Europa geschickte Goldmenge durchschnittlich 24,000,000 Pfd. St. betragen hat. Die berühmten El Dorados des Mittelalters haben daher im Vergleich zu unseren jetzigen Goldländern nur geringe Bedeutung.

Nach der Entdeckung Brasiliens hob sich die Goldgewinnung in Amerika bedeutend; von 1600 bis 1700, während welcher Zeit Europa fast seinen ganzen Bedarf an edlen Metallen von der neuen Welt erhielt, ist von dort ein Werth von 337,500,000 Pfd. St., oder jährlich über 3 Millionen importirt worden. In Folge dieser Zufuhren ist der Werth des im Jahre 1699 in Form von Münzen cursirenden Goldes auf 279,000,000 Pfd. St. geschätzt worden. Während des 18. Jahrhunderts blieb Amerika noch die Hauptquelle der edlen Metalle für Europa. Der jährliche Ertrag der amerikanischen Goldwerke am Anfang dieses Jahrhunderts wurde von Humboldt auf 8,700,000 Pfd. St. veranschlagt; der der übrigen Welttheile, mit Ausnahme Afrikas, auf 1 Million, so daß die Gesammtsausbeute während dieser Periode 9,700,000 Pfd. St. betrug. Die Quantität des in Amerika gewonnenen Goldes verhielt sich zu der des Silbers wie 1 : 46; in Europa wie 1 : 40. Die Werthe gleicher Mengen Gold und Silber verhielten sich wie 15 : 1, so daß der Gesammtwerth des gewonnenen Goldes sich zu dem des Silbers wie 1 : 3 verhielt.

Von 1800 bis 1810 stieg der Ertrag der amerikanischen Gruben noch, die Gesammtausbeute von edlen Metallen von Amerika, Europa und dem russischen Asien soll im letzten Jahre über 11,000,000 Pfd. St. betragen haben. Im letzten Jahre begannen die Streitigkeiten, welche mit der Trennung der amerikanischen Colonien von Spanien endeten, in Folge dessen wurden zahlreiche Gruben aufgegeben, wodurch denn der Durchschnittsertrag bis zum Jahre 1829 in Amerika, mit Ausnahme Brasiliens, auf jährlich 4,000,000 Pfd. St. oder auf die Hälfte vom Jahre 1800 herabsank. Einige Jahre später begannen sie wieder sich zu heben, zu gleicher Zeit entwickelte sich die russische Production bedeutend, so daß die Ausbeute kurz vor der Entdeckung der californischen und australischen Goldfelder auf jährlich 12,000,000 Pfd. St. Gold und Silber angenommen werden kann; wobei der Werth des Goldes zu dem des Silbers sich wie 5 : 6 verhielt.

Die folgende Tabelle, nach Birkmyre, giebt eine Uebersicht der Gold- und Silberproduction in den Jahren 1846 und 1850, also zwei Jahre vor und zwei Jahre nach der Entdeckung des californischen Goldes.

Länder.	1846.			1850.		
	Gold.	Silber.	Summe.	Gold.	Silber.	Summe.
	Pfd. St.	Pfd. St.	Pfd. St.	Pfd. St.	Pfd. St.	Pfd. St.
Californien	—	—	—	12,000,000	62,088	12,062,088
Vereinigte Staaten	237,336	1,864	239,230	115,430	11,444	126,874
Mexico	249,753	3,457,020	3,706,773	382,901	5,383,333	5,766,234
Neu-Granada	252,407	42,929	295,336	252,407	42,929	295,336
Peru	96,241	1,000,583	1,096,824	96,241	1,000,583	1,096,824
Bolivia	60,337	460,191	520,548	60,357	460,191	520,548
Chili	145,585	297,029	442,614	145,585	297,029	442,614
Brasilien	259,871	2,003	261,874	289,068	2,227	291,295
Summe von Nord- und Südamerika	1,301,560	5,261,619	6,563,179	13,341,989	7,259,824	20,601,813
Rußland	3,414,427	167,831	3,582,258	4,175,860	171,817	4,347,477
Norwegen	—	32,346	32,346	—	35,607	35,607
Norddeutschland	357	138,022	138,379	357	138,022	138,379
Sachsen	—	198,200	198,200	—	198,200	198,200
Oesterreich	282,750	282,654	565,404	288,708	286,971	575,679
Piemont	17,841	7,444	25,285	17,841	7,444	25,285
Spanien	2,498	227,499	229,997	2,498	440,210	442,708
Niederlande	—	109,989	109,989	—	160,000	160,000
Afrika	203,900	1,056	204,956	203,900	1,056	204,956
Borneo	305,900	1,584	307,484	305,850	1,584	307,484
Ava	100,000	517	100,517	100,000	517	100,517
Malacca	72,240	374	72,614	72,240	374	72,614
Sumatra	63,719	330	64,049	63,719	330	64,049
Annam oder Tonquin	30,585	53,460	84,045	30,585	53,460	84,045
Verschiedene Länder	50,975	33,000	83,975	50,975	33,000	83,975
Summe von Europa, Afrika und Asien	4,545,192	1,254,306	5,799,498	5,312,533	1,528,522	6,840,975
Summe von Nord- und Südamerika	1,301,560	6,261,619	6,563,179	13,341,989	7,259,824	20,601,813
Total-Summe	5,846,752	6,515,925	12,362,677	18,654,522	8,788,416	27,442,788

In den „verschiedenen Ländern" sind China und Japan, über deren Production man nichts erfährt, nicht eingeschlossen.

Die Annahme von 12,000,000 Pfd. St. für Californien im Jahre 1850 scheint bedeutend zu hoch gegriffen zu sein. Dies geht klar aus folgender Uebersicht hervor, die der Zeitschrift Economist, welche ihre statistischen Nachrichten aus den höchsten officiellen Quellen erhält, entnommen ist. Dieselbe giebt den Werth des von Australien und Californien von 1848 bis 1856 exportirten Goldes folgendermaßen an.

Jahr.	Neu-Süd-Wales.	Victoria.	Californien.	Summe.
	Pfd. St.	Pfd. St.	Pfd. St.	Pfd. St.
1848	—	—	11,700	11,700
1849	—	—	1,600,000	1,600,000
1850	—	—	5,000,000	5,000,000
1851	468,336	438,777	8,250,300	9,157,413
1852	3,600,175	6,135,728	11,700,000	21,435,903
1853	1,781,171	8,664,529	12,500,000	22,945,700
1854	773,209	8,255,550	14,100,000	23,128,759
1855	209,250	11,303,980	13,400,000	24,913,230
1856	97,456	12,643,024	14,000,000	26,740,480
	6,929,597	47,441,588	80,562,000	134,933,185

Nach Whitney betrug die Goldproduction in Pfunden:

	1800.	1845.	1850.	1851.	1852.	1853.
	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.
Rußland	1,400	60,800	65,600	68,500	64,000	64,000
Oesterreich	3,400	5,600	5,600	5,650	5,700	5,700
Sonstige europäische Länder	100	100	100	100	100	100
Südasien	10,000	20,000	25,000	25,000	25,000	25,000
Afrika	660	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Australien	—	—	—	30,000	330,000	210,000
Süd-Amerika und Mexico	38,400	34,250	34,000	34,000	34,000	34,000
Californien	—	—	181,400	262,000	252,000	252,000
Vereinigte Staaten	—	4,500	2,950	2,700	3,150	2,200
Summa	54,000	129,250	318,650	431,950	717,950	597,000

In den ersten sechs Monaten des Jahres 1857 kam an Gold und Silber nach England von

	Gold.	
Afrika	52,000	Pfd. St.
Vereinigte Staaten und der Hauptimport von Californien	3,352,000	„
Australien	5,833,000	„
Brasilien	6000	„

	Gold und Silber.	
Mexico, Westindien, Peru und ein Theil von Californien	3,415,000	Pfd. St.
Häfen des mittelländischen Meeres	543,000	„
Rußland	119,000	„
	13,220,000	Pfd. St.

Diese Zahlen deuten zwar nur die Menge der nach England gekommenen edlen Metalle an, wenn man aber

berücksichtigt, daß fast die Gesammtmenge der australischen Production nach England kommt, so findet man, daß in den ersten sechs Monaten vom Jahre 1857 eine Abnahme stattgefunden hat. Dieses ist allgemein anerkannt; man erklärt es aber dadurch, daß gerade zu der Zeit der größte Theil der Goldgräber damit beschäftigt war, tiefe Gruben und Schachte anzulegen, um den goldführenden Quarz zu erreichen, wodurch für den Augenblick die Productionskraft geringer wurde.

Im Ganzen kann man die jährliche Goldproduction jetzt folgendermaßen anschlagen:

Asiatisches Rußland	4,000,000	Pfd. St.
Das übrige Asien, mit Ausnahme von China und Japan	500,000	„
Europa	300,000	„
Afrika	200,000	„
Nord- und Südamerika, mit Ausnahme von Californien	1,500,000	„
Californien	14,000,000	„
Australien	13,000,000	„
Summa	33,500,000	Pfd. St.

Nach den neuesten Nachrichten schätzt man die Goldproduction der ganzen Erde im Jahre 1863 zu einem Werthe von 270 Millionen Dollars. Nach genauen Erhebungen kommen für das Jahr 1863 auf Nord- und Südamerika 96,350,000 Dollars für Gold und 47,650,000 Dollars für Silber, zusammen 144 Millionen Dollars. Die jährliche Goldausbeute von Californien wird auf 60 Millionen Dollars geschätzt.

Der jährliche Verbrauch an Gold und Silber in den Künsten, Gewerben und zu Münzen wird von Macculloch folgendermaßen angenommen:

Abnutzung und Verlust an Münzen ..	5,700,000	Pfd. St.
Zunahme des curstrenden Geldes ...	11,400,000	„
Verbrauch in Künsten und Gewerben .	11,200,000	„
Summa	28,300,000	Pfd. St.

An geprägtem Geld wurden in Umlauf gesetzt:

A. Von der Münze in London.

Jahr.	Gold. Pfd. St.	Silber. Pfd. St.	Kupfer. Pfd. St.	Summe. Pfd. St.
1840	—	216,414	3,136	219,550
1841	378,472	96,175	8,848	483,495
1842	5,977,051	192,852	1,764	6,171,667
1843	6,607,849	276,606	10,080	6,894,535
1844	3,563,949	626,670	7,246	4,197,865
1845	4,244,608	647,658	6,944	4,899,210
1846	4,334,911	559,548	6,496	4,900,955
1847	5,158,440	125,730	8,960	5,293,130
1848	2,451,999	35,442	2,688	2,490,129
1849	2,177,955	119,592	1,792	2,299,339
1850	1,491,836	129,096	448	1,621,380
1851	4,400,411	87,868	3,584	4,491,863
1852	8,742,270	189,596	4,312	8,936,178
1853	11,952,391	701,544	10,190	12,664,125
1854	4,152,183	140,480	61,538	4,354,201
1855	9,008,663	195,510	41,091	9,245,264
1856	6,002,114	462,528	11,418	6,476,061

B. Von den Münzen der Vereinigten Staaten im Jahre 1855 (1 Dollar = 4⅓ Shilling).

	Gold.	Silber.
Philadelphia	2,251,321 Pfd. St.	301,574 Pfd. St.
Neu-Orleans	95,731 „	407,575 „
San Francisco ...	3,739,639 „	34,228 „
Dahlonega	24,815 „	— „
Charlotte	46,311 „	— „
Summa	6,157,817 Pfd. St.	743,377 Pfd. St.

C. Von der Münze in Paris (25 Fr. = 1 Pfd. St.).

Jahr.	Gold. Pfd. St.	Silber. Pfd. St.	Summe. Pfd. St.
1846	88,000	1,332,000	1,420,000
1847	300,000	2,760,000	3,060,000
1848	1,600,000	4,040,000	5,640,000
1849	1,080,000	7,360,000	8,440,000
1850	4,600,000	3,120,000	7,720,000
1851	9,600,000	2,360,000	11,960,000
1852	1,040,000	2,840,000	3,880,000
1853	13,200,000	800,000	14,000,000
1854	20,480,000	80,000	2,056,000
1855	16,417,928	862,800	17,280,728
1856	20,334,076	2,168,888	22,502,964

Export an edlen Metallen von England und den englischen Häfen im Mittelmeer nach dem Orient.

Jahr.	Gold. Pfd. St.	Silber. Pfd. St.	Summe. Pfd. St.
1852	761,318	2,494,137	3,255,455
1853	986,574	5,695,602	6,682,176
1854	1,222,755	4,583,017	5,805,772
1855	1,191,511	7,934,129	9,125,640
1856	478,788	14,108,901	14,587,689
Summa	4,640,946	34,815,786	39,456,732

Ein Pfund feines Gold (373,240 Grm.) hatte in England in verschiedenen Perioden folgende Werthe:

Jahr.	Pfd. St.	S.	P.
1344	15	—	—
1345	13	3	4
1347	14	—	—
1412	16	13	4
1464	20	16	8
1526	27	—	—
1549	34	—	—
1605	40	10	—
1626	44	10	—
1718	46	14	6
1817	46	14	6

In Frankfurt wurde nach den amtlichen Börsennotizen für die Mark feinen Goldes und Silbers bezahlt:

1844	niedrigster Preis	373 fl.,	höchster Preis	378 fl.
1845	„ „	378 „	„ „	378 „
1846	„ „	378 „	„ „	378 „
1847	„ „	278 „	„ „	381 „
1848	„ „	380 „	„ „	382 „
1849	„ „	380 „	„ „	386 „
1850	„ „	382 „	„ „	386 „
1851	„ „	372 „	„ „	380 „
1852	„ „	370 „	„ „	384½ „
1853	„ „	379 „	„ „	381 „
1854	„ „	374 „	„ „	376 „
1855	„ „	373 „	„ „	376 „
1856	„ „	375 „	„ „	380 „
Im Durchschnitt		375½		380½

Das Gold hatte daher im Minimum den 15⅓-fachen, im Maximum den 15½-fachen Werth des Silbers. Im Jahre 1793 war durch die Münzgesetzgebung der Werth des Goldes zum Silber wie 15,28 : 1 normirt. Die Verringerung des Werthes der Metalle in diesem Zeitraume ist daher eine äußerst geringe. In Paris hatte das Gold 1846 den 15,64-fachen, 1856 den 15,54-fachen Werth wie Silber. In London verhielten sich die Werthe von Silber zu Gold folgendermaßen:

1831 — 1840	1 : 15,75
1841 — 1850	1 : 15,83
1851	1 : 15,46
1852	1 : 15,59
1853	1 : 15,38
1854	1 : 15,33
1855	1 : 15,36

In Birmingham werden für Kunst- und gewerbliche Zwecke wöchentlich 1000 Unzen Gold verbraucht. Die folgenden Städte Großbritanniens gebrauchen wöchentlich an Blattgold:

London	400	Unzen
Edinburgh	35	„
Birmingham	70	„
Manchester	40	„
Dublin	12	„
Liverpool	15	„
Leeds	6	„
Glasgow	6	„
Summa	584	Unzen.

Von dieser Quantität kann nicht der zehnte Theil wiedergewonnen werden, das Uebrige wird daher der Circulation vollkommen entzogen. Zum Vergolden auf galvanischem Wege und im Feuer werden in Großbritannien jährlich wenigstens 10000 Unzen Gold gebraucht. Zwei Fayencefabriken verwenden jährlich zusammen für 5500 Pfd. St. Gold; die Gesammtconsumtion in der Töpferei und Fayencefabrikation in Staffordshire beträgt jährlich von 7- bis 10000 Unzen Gold.

Stohmann.

Gummi.

Gummi. Mit dem Namen Gummi werden im Allgemeinen stickstofffreie Stoffe bezeichnet, welche in größerer oder geringerer Menge in fast allen Pflanzen auftreten und die charakteristische Eigenschaft besitzen, mit kaltem Wasser eine dickflüssige und geschmacklose Auflösung oder Mischung zu bilden, aus der sie durch Zusatz von Weingeist als weiße flockige Masse gefällt werden. Einige Pflanzengruppen, z. B. die Mimoseen, Cycadeen, zeichnen sich durch großen Reichthum an Gummi aus und die Ausscheidung desselben, deren physiologische Bedeutung noch wenig gekannt ist, die von Einigen als Folge einer krankhaften Entwicklung der Pflanze angesehen wird, findet bei Pflanzen der wärmeren Zonen häufiger als bei denen der kälteren Zonen Statt. Gummi findet sich stets in aufgelöstem Zustande in den Zellen der Pflanze oder als Secret in sogenannten Gummigängen, ist aber nicht selten mit Pflanzengallerte oder Harzen gemischt und häufig durch fremdartige Substanzen so verändert, daß zumal das von verschiedenen Pflanzen abstammende Product in seinen Eigenschaften wesentliche Unterschiede zeigt; je mehr aber die verschiedenen Gummiarten untersucht worden sind, desto mehr schwindet die Zahl derselben, denn theils wurden sie als Gemenge schon bekannter Verbindungen erkannt, theils wurde trotz äußerer Verschiedenheit ihre Aehnlichkeit und Uebereinstimmung im chemischen Verhalten dargethan, und es läßt sich vermuthen, daß die Verschiedenheit der einzelnen Gummiarten mehr auf Beimengungen fremdartiger Stoffe als auf eigenthümlicher Anordnung ihrer Elemente beruht; sie stehen im reinsten Zustande den gewöhnlich Kohlehydrate genannten Körpern sehr nahe, da sie wie diese in ihrer Zusammensetzung, außer ihrem Gehalt an Kohlenstoff, die Elemente des Wasserstoffs und Sauerstoffs in solchem Verhältniß enthalten, daß diese beiden vereinigt gedacht geradeauf Wasser bilden würden. Nicht allein in ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihren Eigenschaften und in ihren Zersetzungen sind die Gummiarten den übrigen Kohlehydraten, Zucker, Stärkemehl ꝛc. sehr ähnlich.

In ihrem Verhalten gegen Wasser zeigen die Gummiarten eine bemerkenswerthe Verschiedenheit; entweder bilden sie damit eine klare, farblose Lösung, oder sie geben, wenigstens mit kaltem Wasser, nur eine dickflüssige Mischung, quellen auf und gehen in eine zähe, schleimige und durchsichtige oder durchscheinende Masse über; die ersteren Gummiarten werden insbesondere Gummi genannt, während die letzteren mit dem Namen Pflanzenschleim bezeichnet werden. Guérin Varry bezeichnete zuerst das eigentliche Gummi als Arabin und nannte den Pflanzenschleim Bassorin. Beide sind unkrystallisirbar, im reinsten Zustande geruch- und geschmacklos, werden durch Salpetersäure in Schleimsäure übergeführt und verwandeln sich bei Einwirkung von verdünnten Säuren in Dextrin und zuletzt in Traubenzucker. Diese gemeinschaftlichen Eigenschaften des Arabins und Bassorins haben zu der Annahme geführt, daß beide isomerische Modificationen eines Körpers seien, oder daß das Arabin in zwei isomerischen Formen, einer in Wasser löslichen und einer unlöslichen, auftrete, von denen letztere, natürlich entstanden, die Pflanzenschleim oder Bassorin genannten Gummiarten ausmache, während erstere in den eigentlichen Gummiarten vorkomme, deren Prototyp das Acacien- oder arabische Gummi ist. Die in einigen Gummiarten und Pflanzenschleimen enthaltenen Hauptbestandtheile, welche nach ihrer Abstammung Tragacanthin, Cerasin u. s. w. genannt sind, zeigen zwar einige Verschiedenheiten vom Arabin und Bassorin, werden aber sich wahrscheinlich noch mit diesen identisch erweisen, wenn ihre Reindarstellung gelungen sein wird, so daß man zu der Annahme eines Körpers berechtigt ist, welcher allen Gummiarten und Pflanzenschleimen zu Grunde liegt und von dessen Reinheit die Verschiedenheit dieser im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Substanzen abhängig ist.

Das gemeinschaftliche Vorkommen des Arabins und Bassorins in einer Gummisorte macht eine Classification der Gummiarten sehr schwierig.

Man könnte unterscheiden:

1) Eigentliches Gummi, vollständig in Wasser löslich: Arabisches Gummi, Kino- und Butea-Gummi.
2) Gummi-Pflanzenschleime, zum Theil in Wasser

löslich, zum Theil nur aufquellend: Kirschgummi, Bassora, Traganth.

3) Pflanzenschleime, in Wasser zu schleimigen Massen aufquellend, ohne sich zu lösen: Quitten-, Leinsamen-, Carागheenschleim.

4) Gummiharze, Gemische von Gummi mit Harz, denen Wasser das Gummi, Alkohol Harz entzieht, so daß sie weder in dem einen noch in dem anderen Lösungsmittel vollständig löslich sind; beim Anreiben mit Wasser eine trübe, dem Milchsaft der Pflanzen ähnliche Flüssigkeit bildend: Ammoniak, Asa fötida, Galbanum, Gummigutt.

I. Eigentliches Gummi: Arabisches Gummi. Es ist der eingetrocknete Saft einiger Acacienspecies, welche in Arabien, Aegypten, Guinea, Senegambien u. a. O. einheimisch sind; unter diesen kennt man als Stammpflanzen der verschiedenen Gummisorten vorzüglich Acacia vera, A. arabica, A. tortilis, A. milotica, A. Seryal, A. Ehrenbergiana, über deren Verbreitung in den angeführten Ländern schon frühe Berichte vorliegen. Hippokrates erwähnt bereits der ägyptischen Acacien und führt namentlich eine weiße Acacie an, welche Einige für A. vera halten, Dierbach aber für A. Senegal erklären zu müssen glaubt, da Holz, Rinde und Blüthen dieser Acacie vor allen übrigen Acacienspecies weiß sind. Clarke spricht in seinem Commentar zum 25. Capitel des 2. Buchs Mosis über die Verbreitung der A. milotica und A. arabica in Aegypten und der arabischen Wüste, in welcher Moses der Bau der Stiftshütte geboten wurde, und hält es für wahrscheinlich, daß sie von dem Holze dieser beiden Acacien gebauet worden sei, zumal es sich hierzu wegen seiner Leichtigkeit, Festigkeit und Schönheit ganz besonders dürfte geeignet haben. Auch der in vielen Stellen des alten Testaments in Bezug auf den Bau der Stiftshütte genannte Shittah-Baum ist wahrscheinlich eine Acacie, vielleicht A. vera oder A. horrida, gewesen und es ist wohl anzunehmen, daß man bei einer Kenntniß der Bäume auch das aus ihrer Rinde fließende Gummi gekannt habe, welches zuerst von Hippokrates als Medicament angeführt wird.

Aus der Rinde des Stammes und der Zweige dieser Acacien fließt das Gummi meistens freiwillig, seltener nach gemachten Einschnitten, im dickflüssigen Zustande aus und erhärtet sehr bald. Das Klima hat auf die Gummiproduction einen großen Einfluß; in der Berberei wird während der heißen Monate Juli und August die größte Menge Gummi gewonnen, da der Gummisaft dann am schnellsten an der Luft eintrocknet; am Senegal beginnt das freiwillige Ausschwitzen des Gummisaftes zu der Zeit, in welcher sich die Blüthen der Acacienbäume öffnen, und dauert die Regenzeit hindurch bis zum December, wo die erste Gummiernte gehalten wird; eine zweite erfolgt dann im März, in welcher das aus künstlich in die Rinde der Bäume gemachten Einschnitten ausfließende und bei dem herrschenden trocknen Wetter rasch erhärtende Gummi eingesammelt wird. Ein feuchter Winter und ein kühler Sommer sind für die Gummiproduction nicht günstig.

In Aegypten, wo der Pascha den Gummihandel monopolisirt, wird das Gummi von eigenen, von der Regierung besoldeten Personen eingesammelt, durch Karavanen in die Magazine der Regierung nach Cairo geschafft und von hier aus nach Alexandrien gesandt und dort verkauft. Von der nordöstlichen Küste Afrikas kommt das unter dem Namen Sumgh bekannte und aus Einschnitten in die Rinde der Acacien ausfließende und erhärtende Gummi, in Ziegenfelle verpackt, auf die Messe zu Berbera und wird von hier meistens über Aden nach Indien, seltener über Alexandrien und Smyrna nach Europa gesendet.

Die verschiedene Gewinnungsweise des Gummis, die mit größerer oder geringerer Sorgfalt ausgeführte Einsammlung desselben, sowie die klimatischen Verhältnisse bedingen eine Verschiedenheit desselben hinsichtlich seiner Farbe und Form, nach denen man im Handel hauptsächlich folgende Sorten unterscheidet:

1) Arabisches oder türkisches Gummi wird von A. vera, A. arabica und wahrscheinlich mehreren anderen Acacienspecies gewonnen, über Livorno, Triest, Smyrna, Alexandrien und Constantinopel von Arabien und Aegypten importirt; es erscheint in unregelmäßigen linsen- bis wallnußgroßen, durchsichtigen, glänzenden und spröden Stücken von weißer, weingelber bis brauner Farbe, die innen oft von Rissen durchzogen sind und solche auch an ihrer Oberfläche zeigen, weshalb sie leicht zu zerbrechen und zu pulvern sind; sie werden an der Luft nicht feucht, zeigen einen muschligen, glänzenden Bruch und geben, mit kaltem Wasser übergossen, eine fast klare, schwach opalisirende Lösung, welche schwach sauer reagirt, sehr klebend ist, durch salpetersaures Quecksilberoxydul flockig, durch salpetersaures Quecksilberoxyd und Bleiessig stark weiß gefällt wird und mit Borax, Ammoniak, Barytwasser und Kalilösung sich zu einer Gallerte verdickt. Dieses arabische Gummi besteht aus Arabin nebst etwa 17 Proc. Wasser und 3 bis 5 Proc. phosphorsauren, schwefelsauren und organisch-sauren Kali-, Magnesia- und Kalk-Salzen.

2) Senegal-Gummi, dessen Handel hauptsächlich in den Händen der Franzosen ist, wird von St. Louis, St. Mary, dem Gambia und Senegal ausgeführt und angeblich von A. Senegal, A. Seryal, A. vera und A. Adansonii gewonnen. Es erscheint in größeren runden Stücken wie das vorhergehende und diese zeigen im Innern häufig große Lufthöhlen, sind außen rauh und wenig glänzend, fast weiß bis röthlich-weingelb und auf dem Bruche großmuschlig. Guibourt unterscheidet zwei Arten dieses Gummis: Senegalgummi (von A. Senegal) und Galamgummi (von A. vera); beide unterscheiden sich wenig von einander, doch gleicht letzteres dem arabischen Gummi mehr als ersteres. Die auf ihrer Oberfläche ein gelblich durchsichtiges Häutchen zeigenden Stücke des Senegalgummis nennt Guibourt Gomme pelliculée und ebenso wird das von ihm Gomme lignirode oder Marrons de Gomme genannte Gummi zwischen dem Senegalgummi des Handels gefunden. Außer durch sein äußeres Ansehen läßt sich Senegalgummi vom eigentlichen arabischen Gummi dadurch unterscheiden, daß es an der Luft allmälig feucht, durch salpetersaures

Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird.

3) Cap-Gummi wird am Oranienflusse von den Kaffern von einer Acacie gesammelt, welche A. Karrov oder A. horrida sein soll; Burchell nennt die Stammpflanze A. capensis. Es kommt vom Cap der guten Hoffnung und besteht aus durchsichtigen, gelblichen oder bräunlichen Stücken, welche leicht zerbröckeln, sich in Wasser bis auf beigemischte Unreinigkeiten ganz auflösen, im Handel jedoch nicht sehr geschätzt werden.

4) Berberisches oder Marocco-Gummi, kommt von Mogadore und Mazagan von A. gummifera; Pereira unterscheidet von demselben zwei Varietäten, von denen eine in unregelmäßig runden, wenig durchsichtigen gelblichgrünen Stücken auftritt, die sich nicht ganz in Wasser lösen, die andere aber in kleinen zerbrochenen gelblichen Stückchen erscheint, die dem arabischen Gummi sehr gleichen und Mogadore-Gummi heißen.

5) Gedda-Gummi, gleichfalls von A. gummifera abstammend, wird von Dschidda in Arabien exportirt und besteht aus dem Senegal-Gummi sehr ähnlichen röthlich-weingelben, oft mit trüber Haut überzogenen Stücken, die sich schwer und nicht vollständig in Wasser lösen und so den Uebergang zu den Gummisorten bilden, welche neben Arabin auch Bassorin enthalten.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Gummi, welches nicht krystallisirbar, im reinsten Zustande ohne Zweifel völlig farblos und durchsichtig ist, löst sich vollständig in Wasser, ist dagegen unlöslich in Weingeist und Aether; seine wäßrige Lösung wird durch Weingeist trübe, es scheiden sich weiße Flocken aus, die aus fast reinem Arabin bestehen und sich leicht wieder in Wasser auflösen.

Zur Reindarstellung des Arabins löst man nach Neubauer das Gummi in kaltem Wasser, colirt die Flüssigkeit, fügt etwas Salzsäure zu und fällt mit Alkohol; das präcipitirte Arabin wird mit Weingeist gewaschen, nochmals in Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Salzsäure — um alle Kalksalze gelöst zu halten — von Neuem mit Alkohol gefällt und dann so lange mit Alkohol gewaschen, bis Silberlösung im Filtrat kein Chlor mehr nachweist.

Die Gummilösung besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, den polarisirten Lichtstrahl nach links abzulenken, verliert dieselbe aber, sobald sie mit Säuren gekocht und dadurch in einen anderen gummiähnlichen Stoff, das Gummi-Dextrin und zuletzt in einen gährungsfähigen Zucker, der wahrscheinlich mit der aus Milchzucker entstehenden Galactose identisch ist, umgewandelt wird.

Die Producte der trocknen Destillation des Gummis sind: brenzliches Oel, Kohlensäure und Wasser, und es hinterbleibt eine kohlige Masse, welche nach vollständiger Verbrennung etwa 3 Proc. Asche von kohlensaurem Kali, Kalk nebst Spuren von Chlorkalium, Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Kieselsäure hinterläßt.

Wird Gummi mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so schwärzt sich das Gemisch und es entwickelt sich viel schweflige Säure; bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Färbung erst spät ein; sättigt man dann nach Zusatz von Wasser die Lösung mit Kreide und filtrirt den gebildeten Gips ab, so enthält die Lösung nicht mehr Gummi, sondern einen dem Dextrin ähnlichen Stoff, welcher von Biot und Persoz Gummi-Dextrin genannt wurde; er unterscheidet sich dadurch von dem gewöhnlichen Dextrin, daß er bei der Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, während jenes in Kleesäure verwandelt wird. (Vergl. Bd. II. S. 12.) Derselbe Körper wird beim Kochen des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure gebildet. Salpetersäure zersetzt Gummi unter Entwicklung von salpetriger Säure und bildet daraus Schleimsäure nebst Spuren von Oxalsäure; durch diese Zersetzung, welche Gummi nur mit dem Milchzucker theilt, unterscheidet es sich von dem Dextrin. Behandelt man das Gummi mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht eine explodirende Nitroverbindung.

Leitet man in eine Gummilösung anhaltend Chlorgas, neutralisirt dieselbe darauf mit Kreide, concentrirt die filtrirte Lösung und vermischt sie mit Alkohol, so scheidet sich ein in Wasser wieder lösliches Kalksalz aus, dessen Lösung, mit überschüssigem Kalk behandelt, eine in Wasser unlösliche Verbindung ausscheidet, die durch Zersetzung mit Schwefelsäure eine nicht krystallisirende, zerfließliche und mit allen Basen amorphe Salze bildende Säure giebt. Jod giebt mit Gummi keine charakteristische Reaction wie mit Stärke.

Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Arabin reagirt deutlich sauer und bewirkt beim Einbringen in eine Lösung von kohlensaurem Natron lebhaftes Aufbrausen; es verhält sich in allen seinen Eigenschaften wie eine Säure, weshalb man es auch Arabinsäure genannt hat. Im arabischen Gummi scheint die Arabinsäure an Kalk gebunden zu sein. Die wäßrige Lösung mit Kali vermischt, giebt auf Zusatz von Weingeist einen weißen Niederschlag, der nach dem Trocknen pulverig ist, sich in Wasser löst und eine Verbindung des Kalis mit der Arabinsäure ist. Eine Gummikupferverbindung entsteht als blauer Niederschlag in einer Kupfervitriollösung durch Gummilösung; sie löst sich in Wasser und kann als Lösung erhitzt werden, ohne daß sich dabei rothes Kupferoxydul ausscheidet, welche Eigenschaft Trommer zur Unterscheidung des Arabins und Dextrins benutzt, da in der mit Kupfervitriol vermischten Lösung des letzteren beim Kochen sich rothes Kupferoxydul abscheidet. Vermischt man eine Gummilösung mit Bleiessig oder salpetersaurem Bleioxyd und Ammoniak, so entsteht ein in Wasser unlöslicher Niederschlag, arabinsaures Bleioxyd.

Die Zusammensetzung des Gummis entspricht der Formel $C_{12}\,H_{11}\,O_{11}$. Ein Atom des Wassers entweicht bei 130°, wo die Verbindung $C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$ zurückbleibt. Den arabinsauren Salzen kommen nach Neubauer folgende Formeln zu: Kalisalz: $KO\,.\,3C_{12}H_{10}O_{10}$; Barytsalz: $BaO\,.\,2\,C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$; Kalksalz: $CaO\,.\,2\,C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$; Bleisalz: $2\,PbO\,.\,3\,C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$.

Verfälschung und Reinigung des Gummis. Insofern unter Gummi hauptsächlich arabisches Gummi verstanden wird, so muß man eine sehr häufig vorkommende Vermischung desselben mit Senegal-Gummi als eine Verfälschung betrachten, die wegen des billigeren Preises von Senegal-Gummi nicht gerechtfertigt

erscheinen kann, wenngleich die Eigenschaften des letzteren denen des arabischen Gummis sehr gleichen. Das Senegal-Gummi unterscheidet sich vom arabischen Gummi durch seine gelblich-rothe Farbe, die Größe seiner Stücke, die an der Oberfläche selten Risse zeigen, einen Glasglanz besitzen, an der Luft feucht werden, und durch die schon angeführten Reactionen seiner Lösung. Eine zuweilen vorkommende Verfälschung des Gummis mit Kirschgummi erkennt man an der dunklen Farbe und dem zähen Bruch desselben, sowie besonders bei gepulvertem Gummi an der unvollständigen Löslichkeit desselben in Wasser, in welchem Kirschgummi theilweise zu einem Schleim aufquillt. Das gepulverte Gummi besteht oft ganz aus Senegal-Gummi und ist mit Kirschgummi, auch wohl mit Stärke oder Mehl vermischt; die beiden letzteren lassen sich an der blauen Färbung erkennen, welche Jodlösung in der Lösung eines so verfälschten Gummis hervorruft; denn die Stärke, aber nicht das Gummi, giebt mit Jod eine blaue Färbung.

Als Verunreinigung des arabischen Gummis findet sich häufig eine demselben anhängende Menge Schwefelsäure, die bei der Reinigung schlechter Gummisorten nicht wieder vollständig entfernt worden ist und leicht an der stark sauren Reaction solcher Gummilösung gegen Lackmus erkannt werden kann.

Unter den zur Reinigung und Entfärbung schlechter Gummisorten angewendeten Verfahren sind die hervorzuheben, auf welche Picciotto im Jahre 1848 für England ein Patent nahm. Hiernach bringt man bei möglichstem Abschluß der Luft 1 Th. Gummi in Stücken oder besser als Pulver in etwa 6 bis 12 Th. einer gesättigten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure, wobei schon nach kurzer Zeit die entstandene Gummilösung durch die bleichende Wirkung der schwefligen Säure entfärbt wird. Man erwärmt die mit schwefliger Säure fast gesättigte Gummilösung, so daß der größte Theil des schwefligsauren Gases ausgetrieben wird und in ein anderes mit Wasser gefülltes Gefäß entweicht, dessen Inhalt zur Reinigung neuer Portionen Gummi verwendet werden kann; dann läßt man die noch heiße Gummilösung in kleinen Portionen in ein weites, offenes Gefäß ausfließen und vermischt sie hierin mit einer Base, welche mit den letzten Spuren der schwefligen Säure ein in Wasser unlösliches Salz bilden kann, wozu sich kohlensaurer Baryt sehr gut eignet, da er mit schwefliger Säure, wie auch mit der daraus entstehenden Schwefelsäure, unter Kohlensäureentwicklung sich in unlöslichen schwefligsauren oder schwefelsauren Baryt verwandelt. Schon beim Durchrühren der Gummilösung und des kohlensauren Baryts wird die schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, aber besser ist es, kurz vor der vollständig eintretenden neutralen Reaction der Gummilösung diese zu erhitzen, damit auch alle freigewordene Kohlensäure entweicht, welche sonst leicht eine Quantität des unzersetzt gebliebenen kohlensauren Baryts als sauren kohlensauren Baryt in Lösung erhalten könnte. Hat sich die von schwefliger Säure befreite Gummilösung nach einiger Zeit in bedeckten Gefäßen geklärt, so wird sie am besten durch eine zwischen zwei Stücken Leinwand liegende Schicht von feuchtem Thonerdehydrat filtrirt, wobei schwefligsaurer Baryt, beigemischte holzige und erdige Verunreinigungen zurückbleiben und eine sehr wenig gefärbte Flüssigkeit durchfließt, welche, bei gelinder Wärme eingedampft, ein fast gar nicht gefärbtes, geschmackloses Gummi hinterläßt, das durchaus die Eigenschaften des unveränderten Gummis besitzt.

Die schweflige Säure kann auch auf die Weise mit Gummi in Berührung gebracht werden, daß man eine concentrirte Lösung desselben direct mit Schwefligsäuregas sättigt.

Ein anderes Picciotto patentirtes Verfahren zur Reinigung von Gummi wird ohne Anwendung von schwefliger Säure ausgeführt. Gummi wird in 6 bis 15 Th. Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung holziger und erdiger Beimischungen durch Leinen gegossen und hierauf mit so viel frisch aus Alaunlösung mittelst Kali niedergeschlagenem und ausgewaschenem feuchtem Thonerdehydrat vermischt, daß ein dicker Brei entsteht; dieses Thonerdehydrat wirkt entfärbend, und wenn der Brei auf Leinen gegossen ist, so fließt eine klare, farblose Gummilösung ab. Es genügt oft schon zur Entfärbung, die Gummilösung nur durch eine feuchte Thonerdeschicht hindurch zu gießen, wobei sie um so farbloser wird, je langsamer sie durchläuft; soll aber ein ganz farbloses Gummi erhalten werden, so wiederholt man die Filtration der Lösung durch neue Mengen von Thonerdehydrat, welche aber lange nicht so viele färbende Bestandtheile aus dem Gummi aufnehmen wie die erste Thonerdeschicht und daher noch zur Entfärbung neuer Mengen Gummi dienen können. Das Thonerdehydrat, welches wegen seiner großen Menge aufgenommenen Farbstoffs nicht mehr zur Reinigung des Gummis dienen kann, wird zu diesem Zwecke wieder brauchbar, wenn es erst zur Entfernung des anhängenden Gummis mit heißem Wasser auf Leinen gewaschen, dann mit Chlorwasser oder einer klaren Chlorkalklösung übergossen und schließlich noch mehrere Male mit heißem Wasser ausgewaschen wird; es wird hierdurch wieder weiß und erhält seine entfärbende Eigenschaft vollständig wieder.

Anwendung des Gummis. In der Medicin findet Gummi theils für sich, theils mit anderen Substanzen gemengt eine ausgebreitete Anwendung. Es wird oft gegen Husten verordnet, dient als Pulver zur Einhüllung scharfer und unvermischt auf Schlund und Magen reizend wirkender Medicamente, als Vehikel der in sehr kleinen Mengen zu dispensirenden starkwirkenden Arzneistoffe und als Zusatz der Pillen; in denjenigen flüssigen Arzneien, welche feine Niederschläge enthalten oder denen Pulver zugemischt sind, verhindert Gummilösung wegen ihrer dicklichen, schleimigen Beschaffenheit das Absetzen der festen Gemengtheile und erhält sie suspendirt. Ferner wird Gummilösung angewendet, um fette Oele, Balsame und Harze mit Wasser zu mischen und mit diesen milchähnliche Arzneien, die sogenannten Emulsionen, zu bilden. Mit Zucker und gleichzeitig mit den verschiedensten Arzneistoffen gemischt, macht Gummi einen Hauptbestandtheil der Pasten, Zeltchen u. s. w. aus und zu mancherlei pharmaceutischen Präparaten wird es angewendet, zu denen es weniger wegen seiner medicinischen Wirksamkeit als we-

gen seiner bindenden, einhüllenden Eigenschaften genommen wird.

In der Technik findet Gummi Anwendung zum Kleben von Papier, als Zusatz zur Dinte, in welcher durch Gummilösung das schwarze und als feines Pulver sich abscheidende gerbsaure Eisenoxyd schwebend erhalten wird; es diente früher auch zum Verdicken und Befestigen der Farben auf Zeugen, ist jetzt aber für diesen Zweck fast ganz durch das Dextrin verdrängt.

Mezgnite-Gummi, auch Mucknet- oder Musgnit-Gummi genannt, ist von Morfit untersucht und beschrieben worden und soll das Product eines Baumes sein, der in den hohen und trocknen Ebenen des westlichen Texas, Neu-Mexico's und der angrenzenden indischen Länder wächst; es fließt aus der Rinde der Bäume im halbflüssigen Zustande und erhärtet an der Luft rasch zu Tropfen und Klumpen von verschiedener Größe und Form. Eine von Shumard untersuchte Probe dieses dem arabischen Gummi sehr ähnlichen Gummis bestand aus unregelmäßigen, kleinen Stücken von der Größe einer Haselnuß, welche halbdurchscheinend, hellgelblich bis dunkelbernsteingelb aussahen, einen glänzenden Bruch zeigten und ein sehr weißes Pulver gaben. Das äußere Aussehen dieses Gummis ist dem des Senegal-Gummis und des dunkleren arabischen Gummis gleich, es theilt mit ihnen Unlöslichkeit in Alkohol, aber vollständige Löslichkeit in Wasser zu einer fast klaren und klebenden Flüssigkeit, außerdem scheint es auch wie Gummi zusammengesetzt zu sein und enthält neben Wasser, Salzen und Spuren von Bassorin fast 85 Proc. Arabin, so daß es als ein echtes Gummi angesehen werden muß, welches bei seinem häufigen Vorkommen wahrscheinlich bald ein bedeutender und gesuchter Handelsartikel werden dürfte.

Den eigentlichen Gummiarten reihen sich diejenigen Körper an, welche neben gummiähnlichen Bestandtheilen einen Gehalt an Gerbsäure besitzen. Es gehören hierzu Kinogummi und Buteagummi.

Es ist fraglich, ob man diese Stoffe überhaupt zu den Gummiarten rechnen kann, da sie wahrscheinlich weder Arabin noch Bassorin enthalten.

Kinogummi. Unter der großen Zahl der im Handel vorkommenden Kinosorten, deren Abstammung zuweilen sehr zweifelhaft ist, sind vorzüglich zwei hervorzuheben, welche im Handel unter dem Namen afrikanisches und malabarisches oder ostindisches Kino vorkommen. Alles übrige Kino besteht entweder nur aus geringeren Sorten dieser beiden Kinogummi, oder es ist ein von ganz anderen Pflanzen geliefertes Product, welches nur zu häufig zur Verfälschung des echten Kinos gebraucht wird.

1) Afrikanisches Kino ist der eingetrocknete Saft eines zur Familie der Papilionaceen gehörenden Baumes, Pterocarpus erinaceus, welcher am Gambir und Senegal einheimisch ist. Der schon freiwillig aus der Rinde fließende, aber in reichlicher Menge durch gemachte Einschnitte hervorquellende anfangs rothe Saft gerinnt und verdickt sich sehr bald und erscheint in unregelmäßigen, länglichen, tropfenförmigen, rubin- bis dunkelrothen Stücken, welche durchsichtig und so spröde sind, daß sie leicht in kleine eckige, bestäubte, auf dem Bruch glänzend rubinrothe Stückchen zerfallen, die an der Luft langsam braun werden. Anstatt in die Rinde der Bäume Einschnitte zu machen, wird auch wohl die obere Rindenschicht ganz abgeschabt, so daß der hervorquellende Saft auf dem freiliegenden Bast eintrocknet; sehr häufig sind daher die Kinostückchen an einer Seite mit Bastfasern verunreinigt. Es ist geruchlos, schmeckt aromatisch süß, hinterher stark abstringirend, quillt in Wasser auf, löst sich aber beim Kochen zu einer beim Erkalten trübe werdenden Flüssigkeit.

Dieses echte Kino kommt jetzt nur noch selten im europäischen Handel vor, sondern wird gewöhnlich durch das

2) malabarische oder ostindische Kino ersetzt, welches nach Royle von Pterocarpus Marsupium abstammen soll. Der Baum wächst in Hinterindien auf Malabar, Ceylon; aus künstlich in seine Rinde gemachten Einschnitten fließt ein Saft aus, welcher nach dem Eintrocknen dieses von Bombay und Tellicherry exportirte Kino liefert, das aus kleinen scharfkantigen, glänzend schwarzen, in dünnen Splittern rubinroth durchscheinenden Stückchen besteht, welche geruchlos sind, zusammenziehend und hinterher süßlich schmecken und dabei den Speichel violett färben. Es löst sich fast zur Hälfte in kaltem, beinahe vollständig in heißem Wasser auf, auch Weingeist löst es zu einer blutrothen Flüssigkeit, welche leicht gallertartig erstarrt.

Außer diesen beiden Kinosorten ist noch ein von Masch beschriebenes Kinogummi bekannt, welches von den in der Provinz Tenasserim in Hinterindien wachsenden Pterocarpus indicus und P. Wallichii abstammen soll und

Tenasserim-Kino genannt ist. Große Sendungen kamen davon vor einigen Jahren nach London und wurden hier zuerst für Drachenblut gehalten, später für Kino erklärt; es scheint von dem malabarischen Kino nicht sehr verschieden zu sein und ist mit diesem vielleicht identisch oder eine von den vielen im Handel vorkommenden Kinosorten.

Die blutrothe, sauer reagirende Lösung des echten Kinos in Wasser giebt mit vielen Reagentien charakteristische Reactionen. Eisenchloridlösung erzeugt damit einen schwarzgrünen Niederschlag von kinogerbsaurem Eisen, ebenso werden Verbindungen der Kinosäure mit Metallen beim Fällen der Kinolösungen mit neutralem essigsaurem Blei, Brechweinstein, salpetersaurem Silber erhalten. Starke Salpetersäure wirkt namentlich beim Erhitzen auf Kino zersetzend ein, wobei salpetrige Säure und Blausäure entweichen, Pikrinsalpetersäure und etwas Oxalsäure in Lösung bleiben. Beim trocknen Erhitzen hinterläßt afrikanisches Kino etwa 2 Proc. Asche.

Die hauptsächlichsten Kinobestandtheile sind etwa 24 Proc. rother Schleim, der früher für Arabin gehalten wurde, 75 Proc. mit Kinosäure verbundener Gerbstoff und einige faserige fremde Stoffe.

Von Pereira wurde schon im Kino Schleim, Pflanzengallerte oder Pectin vermuthet und es ist später bestätigt, daß der gummiartige Bestandtheil desselben kein Arabin, sondern wahrscheinlich Pectin ist; dieses bedingt das Aufquellen der Kinokörner in Wasser, mehr

noch in Weingeist, bildet den auch bei Luftabschluß sich aus Kinolösungen abscheidenden schwer löslichen Körper, welcher Ursache war, daß man von jeher dem Kino den Namen eines Gummis gegeben hat, obgleich Niemand einen in Wasser allein löslichen, von Weingeist fällbaren indifferenten Stoff aus demselben dargestellt hatte.

Der adstringirende Kinobestandtheil, welcher von Berzelius als eigenthümlich erkannt und Kinogerbsäure genannt worden ist, wurde von Hennig rein dargestellt und mit gewöhnlicher Galläpfelgerbsäure übereinstimmend gefunden. Mit diesem Gerbstoff scheint die aus dem Kino abgeschiedene Kinosäure verbunden zu sein; die Kinosäure ist der eigentliche Farbstoff des Kinos und entspricht den ähnlich gefärbten Begleitern des Gerbstoffs in der Ulmenrinde, im Catechu, in den Chinarinden, im Kaffee, ist aber nicht als Oxydationsproduct der Gerbsäure im Kino anzusehen, sondern sehr wahrscheinlich eine an der Luft veränderte ursprünglich farblose Materie, da der frische Saft nur schwach röthlich erscheint. Der Gerbstoff hängt der Kinosäure hartnäckig an, er erhält sie neben dem Pectin eine Zeit lang in Lösung, aber bald scheidet sich Kinosäure aus den wäßrigen Lösungen theilweise beim Erkalten aus, weshalb Manche auch die Kinosäure für ein Harz gehalten haben.

Wird malabarisches Kino mit Aether extrahirt und der rothe Auszug eingedampft, so erhält man einen krystallisirenden Stoff, der sich unverändert sublimiren läßt und auch durch trockne Destillation des Kinos gewonnen werden kann; das Destillat muß nach Entfernung des gleichzeitig mit auftretenden brenzlichen Oels zur Trockne verdampft und dann sublimirt werden. Dieser Stoff ist Brenzcatechin, welches in glänzenden, farblosen, oft federartig gruppirten Krystallen krystallisirt, in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist, angenehm riecht, aber keinen Geschmack besitzt. Das Brenzcatechin, welches mit der von Wagner aus Gelbholz abgeschiedenen Brenzmoringerbsäure und dem aus dem Catechu dargestellten Brenzcatechin identisch ist, entsteht wahrscheinlich aus der Kinogerbsäure beim Eindampfen des Kinosaftes bei erhöhter Temperatur, ist mithin wohl kein ursprünglicher Bestandtheil des Kinos.

Anstatt des echten Kinos kommt zuweilen im Handel Butea-Gummi, bengalisches Kino vor, welches der eingetrocknete Saft der in Ostindien wachsenden Butea frondosa *Roxb.* ist. Es erscheint in spröden, schwarzbraunen, wenig glänzenden, zusammenziehend schmeckenden Stücken, die beim Erhitzen sich aufblähen und verkohlen, mit Wasser eine klare dunkelrothe Lösung geben. Es enthält von 15 bis 25 Proc. Unreinigkeiten, kein Brenzcatechin, das aber bei trockner Destillation daraus entsteht. Ferner findet sich zuweilen als Kinogummi im Handel das

Neuholländische oder Botanybay-Kino, das der eingetrocknete Saft von Eucalyptus resinifera, einem in Australien wachsenden Baum, ist. Unebene, eckige, schwarzbraune, spröde, auf dem Bruch matt und wenig glänzende, geruchlose und herbe schmeckende Stücke, die sich nur theilweise in Wasser zu einer trüben braunen Flüssigkeit lösen.

Außer diesen Kinosorten wird das trockne Extract der Ratanhiawurzel, des Blauholzes oder auch Catechu dem Kino beigemischt oder für Kino substituirt.

Kinogummi findet vorzüglich seines Gerbstoffs wegen einige Anwendung in der Medicin, als innerliches Arzneimittel; auch wird es, besonders das Buteagummi, im nordwestlichen Indien bei der Indigofabrikation angewendet, auch wohl zum Gerben gebraucht, zu letzterem Zweck jedoch von den Gerbern nicht sehr gesucht, da es dem Leder leicht eine unangenehme Farbe ertheilt.

II. **Gummi-Pflanzenschleime.** Einige Gummiarten zeigen unter ihren Bestandtheilen neben Arabin einen größeren oder geringeren Gehalt von Bassorin, wodurch ihnen die für die eigentlichen Gummiarten charakteristische Eigenschaft der vollständigen Löslichkeit in Wasser fehlt; sie lösen sich nur zum Theil in Wasser, quellen zum Theil darin auf und sind demnach als Stoffe zu betrachten, welche auf der Grenze zwischen Gummi und Pflanzenschleim stehen, wegen ihres Arabingehalts dem Gummi, wegen des Bassoringehalts dem Pflanzenschleim zugezählt werden können. Hierzu gehören. Kirschgummi, Bassoragummi, australisches Gummi, Kutera-Gummi und Traganth.

Kirschgummi. Der freiwillig aus der Rinde der Stämme und Zweige einiger Cerasus-, Prunus- und Amygdalus-Arten fließende und bald erhärtende Saft gleicht im Aeußern den geringeren Gummiarten, unterscheidet sich aber von diesen durch seine nur theilweise Löslichkeit in Wasser; es ist meistens braungelb gefärbt, im Bruche ziemlich zähe und in der Regel mit Rindenstückchen verunreinigt. Die große Menge des beim Behandeln des Kirschgummis mit Wasser sich nicht lösenden, sondern stark aufquellenden Pflanzenschleims, welcher erst durch anhaltendes Kochen oder durch Kochen mit verdünnten Säuren löslich gemacht wird, wurde von Guerin-Varry Cerasin genannt; wahrscheinlich ist dieses mit dem Bassorin identisch, ebenso wie es der lösliche Bestandtheil des Kirschgummis mit dem Arabin des arabischen Gummis ist, obgleich seine Lösung weniger schleimig ist und nicht wie diese durch kieselsaures Kali und salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt wird. Beim Verbrennen des Kirschgummis bleiben etwa 4 Proc. Asche zurück, die aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, aus etwas kohlensaurem Kali und Eisenoxyd bestehen. Von den beigemengten Unreinigkeiten und dem Cerasin trennt sich die arabinhaltige Lösung beim Durchgießen durch Leinwand.

Kirschgummi findet nur eine sehr beschränkte Anwendung zur Verdickung von Farben und wird auch fast gar nicht in der Medicin gebraucht.

Bassora-Gummi soll von Acacia leucophlaea abstammen und besteht aus unregelmäßigen, wenig rissigen, eckigen, durchsichtigen und glänzenden Stücken von gelblicher bis bräunlicher Farbe, welche einen muschligen, matten Bruch besitzen, geruchlos sind und fade schleimig schmecken, sich nur zum kleinsten Theil in Wasser lösen, aber damit einen schlüpfrigen und gallertartigen Schleim bilden, der sich bei starker Verdünnung sogar filtriren läßt. Der gebildete Schleim wird durch

salpetersaures Quecksilberoxydul nicht verändert, dagegen durch salpetersaures Quecksilberoxyd und Bleiessig weiß und flockig gefällt, durch Borax nicht verdickt.

Es wird zuweilen dem arabischen Gummi substituirt.

Australisches Gummi. Hopff erhielt im Jahre 1848 dieses Gummi aus Australien; es soll von Acacia decurrens gewonnen werden und besteht aus größeren und kleineren, meistens halbkugeligen, seltener länglichen Stücken, denen häufig Rindenstückchen anhängen. Die Gummistückchen sind außen matt, innen aber völlig klar und glänzend, mit kleinen Rissen durchzogen, besitzen eine gelbe bis braunrothe Farbe und ihre Lösung ist fast geschmacklos; sie geben ein glänzendes Pulver, welches an der Luft nicht feucht wird, und lösen sich zum größten Theil in Wasser zu einem klaren Schleim auf, der durch Bleiessig bräunlich getrübt, durch salpetersaures Quecksilberoxydul und ebenso in geringerem Grade durch salpetersaures Quecksilberoxyd grau gefärbt wird und in allem übrigen Verhalten gegen Reagentien der vom Kirschgummi erhaltenen Lösung gleicht.

Es findet als Substitut für arabisches Gummi eine geringe Verwendung.

Kutera-Gummi gleicht in seinem Aeußern dem Traganth in Scheiben und wird von Guibourt für identisch mit Bassora-Gummi gehalten; nach Martini's und Pereira's Untersuchungen ist es aber von diesem wesentlich verschieden und soll gar nicht von einer Acacienart abstammen, sondern der eingetrocknete Saft einer zur Familie der Büttneriaceen gehörenden Pflanze, der Sterculia urens oder St. Tragacantha, sein. Es kommt wenig im Handel vor, wird aber zuweilen dem Traganthgummi, seltener dem arabischen Gummi substituirt oder beigemischt.

Traganth. Einige in Kleinasien, Syrien, Persien, Kurdistan, Armenien und Griechenland einheimische Astragalus-Arten liefern in ihrem freiwillig oder nach Einschnitten aus der Rinde gallertartig hervorquellenden und eintrocknenden Saft den Traganth, der in verschiedener Form und Farbe im Handel auftritt. Die Stammpflanze des Traganths nennen die Griechen Ketré, die Gebildeten *Τραγακάνθινος*; sie ist ein kleiner Strauch, der besonders in Anatolien wächst. Olivier nennt die Stammpflanze des in Kleinasien, Armenien und dem nördlichen Theile Persiens gesammelten Traganths Astragalus verus und Brant, englischer Consul in Erzerum, berichtet über das aus Kurdistan versendete Traganthgummi, daß die helleren und besten Sorten desselben von Astragalus gummifer, die dunkleren von Astragalus strobiliferus gewonnen werden; Tournefort endlich gab Astragalus creticus als seine Stammpflanze an, Guibourt aber ist der Meinung von Maltaß beigetreten, wonach der wahre Traganth nur von einer Astragalus-Art, wahrscheinlich Astragalus verus abstamme und andere Arten desselben die geringeren Traganthsorten liefern.

Die Verschiedenheit des Traganths wird weniger durch den ungleichen Ursprung, als durch ungleiche Zeit seiner Einsammlung und verschiedene Gewinnungsweise bedingt. Die reineren und ungefärbten Varietäten desselben sind meistens von dem aus künstlich gemachten Einschnitten oder Einstichen geflossenen Safte entstanden, die unreineren oder gefärbteren sind dagegen aus dem freiwillig aus der Rinde fließenden und an der Luft erhärteten Saft der Sträucher entstanden; aber es läßt sich nur schwierig eine Eintheilung der Traganthsorten nach ihrer Farbe machen, da die Farbe eines guten und schlechten Traganths selbst an einem Stück alle Nüancen von Weiß, Gelb und Braun durchlaufen kann. Besser lassen sich die Traganthsorten nach ihrer Gestalt auf drei in einander übergehende Hauptformen zurückführen:

1) Blätter- oder Smyrnaer Traganth, besteht aus 1 Zoll breiten, 2 Zoll langen, geraden oder sichelförmigen, auch nach der flachen Seite gekrümmten, auf beiden Seiten meistens mit bogenförmigen Erhabenheiten versehenen Stücken.

2) Vermicelli- oder Wurm- oder Morea-Traganth. Gestreifte, strohhalmdicke, bis 2 Zoll lange, eckige, bogen-, wurm- und schraubenförmig gekrümmte Stücke.

3) Syrischer Traganth, besteht aus ungleich großen, rundeckigen oder länglichrunden, gekrümmten und gewundenen Stücken. Diese sind in der Regel gelb bis braun gefärbt, während die vorhergehenden Sorten gewöhnlich ungefärbt oder schwach gelblich erscheinen.

In allen diesen Formen ist der Traganth geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe, so daß er sich nur schwer pulvern läßt; unter dem Mikroskope zeigt er zwei Zellenschichten, von denen die äußere nach Kützing's Untersuchungen Bassorin, die innere aber Kützing's Gelin enthalten soll, welche beide in der Umwandlung zu Arabin begriffen seien. Im Innern der Zellen finden sich je nach der Traganthsorte mehr oder weniger zahlreiche Stärkekörnchen, welche die blaue Färbung einer mit Jod vermischten Traganthlösung veranlassen. Nur ein geringer Theil des Traganths löst sich wirklich in Wasser, sondern er quillt größtentheils darin zu einem nicht klebrigen, aber dennoch sehr leimend wirkenden Schleim auf, der sich in der hinreichenden Menge Wasser vertheilen und dann beim Filtriren eine dünne Lösung von Arabin abfließen läßt, während der größte Theil als Gallertmasse zurückbleibt, welche man mit dem Namen Traganthin bezeichnet hat, weil sie geringe Verschiedenheiten gegen Bassorin zeigen soll, die jedoch so unwesentlich sind, daß man es für identisch mit dem Bassorin erklären kann.

Maltaß hat über die Gewinnung des Traganths sichere Nachrichten gegeben, wonach die Bauern im Juli und August von den unteren Stammtheilen des Strauches die Erde entfernen und dann mit einem Messer in die Rinde Längseinschnitte machen. Der Saft quillt der ganzen Länge des Einschnitts nach hervor und vertrocknet zu Blätter-Traganth etwa in 3 bis 4 Tagen. Ist das Wetter dabei trocken und warm, so ist der gewonnene Traganth weiß und klar, ist es dagegen nebelig und nur mäßig warm, so dauert das Trocknen längere Zeit und der Traganth erscheint gelblich bis bräunlich gefärbt. Starke Winde begünstigen zwar das Austrocknen,

aber sie verunreinigen auch den Traganth mit erdigem Staub.

Gleichzeitig sammeln die Bauern den Traganth ein, welcher sich an den Sträuchern ohne Einschnitte der Rinde bildet, und dieser Traganth ist es, den man unter dem Namen gemeiner Traganth oder in sortis kennt. Gewöhnlich wird aller eingesammelte Traganth zusammengemischt und an eingeborene Kaufleute verkauft, die ihn zu 200 Pfd. in Säcke verpackt nach Smyrna zum Verkauf senden, wo man ihn rohen Traganth nennt und nach anderen Ländern versendet. Dieser rohe Traganth ist ein Gemenge von

weißem Blättertraganth	40—50 Proc.
gelbem oder braunem Blättertraganth	15—25 „
Vermicelli-Traganth	10—15 „
gemeinem Traganth	35—10 „

Die feinsten Theile enthalten am meisten Vermicelli-Traganth, welcher der beim Transport entstandene Bruch des Blätter-Traganths ist und mit den wurmförmigen Massen gemengt ist, welche aus den in die Rinde gemachten Einstichen hervorgequollen sind und Sesam-Seed genannt werden.

Für die Verschiffung nach Europa wird der rohe Traganth sortirt: Zuerst werden die großen, weißen, blättrigen Massen ausgelesen, welche die französische Qualität ausmachen. Darauf wird der Rest durch ein großes Sieb gesiebt und was auf demselben an größeren Stücken zurückbleibt, ist gemeiner Traganth mit gefärbtem Blättertraganth gemengt, von denen letzterer ausgelesen wird und die englische Qualität bildet. Aus dem zurückbleibenden gemeinen Traganth werden endlich Steine und sehr dunkle und schmutzige Stücke ausgesucht und es bleibt ein Gemenge von dem natürlich an den Sträuchern entstandenen Traganth und dem braunen Blättertraganth, welches das als gemeiner Traganth oder in sortis vorkommende Handelsproduct ist.

Der durch das Sieb bei diesem Sortiren gefallene Traganth wird noch einmal durch ein feineres Sieb durchgesiebt, dabei einige fremde eingemengte Substanzen von der Oberfläche entfernt und aus den auf dem Siebe bleibenden gröberen Stückchen der weiße und braune Traganth von dem gemeinen Traganth ausgelesen; der so erhaltene weiße Traganth wird der französischen und der braune der englischen Qualität zugemischt.

Der durch dieses zweite Sieb durchgefallene Traganth wird dann nochmals durch ein feineres Sieb gesiebt; was durch dasselbe geht, wird Sesam-Seed genannt, und was auf dem Siebe bleibt, nennt man Vermicelli. Beide Sorten werden sehr sorgfältig von Frauen ausgesucht; das gereinigte Sesam-Seed wird nochmals durch ein feines Sieb abgesiebt, das Durchgegangene dem gemeinen Traganth zugemischt, das auf dem Siebe zurückgebliebene Sesam-Seed aber mit dem Vermicelli gemischt, welches Gemenge den Vermicelli-Traganth des Handels bildet.

Nach dem französischen Markte wird nur der feine, weiße Blättertraganth verschifft, während Vermicelli-Traganth nach Triest und der gefärbte Blättertraganth sowie auch der gemeine Traganth nach England gebracht werden. Soll der Traganth nur für den englischen Markt sein, so vermischt man französische und englische Qualität, liest aus dem gemeinen Traganth den braunen Blättertraganth und mischt diesen dem ersteren Gemenge zu.

Zusammensetzung und Verfälschung. Nach Guibourt's Untersuchungen sollte Traganthgummi weder aus Arabin noch Bassorin bestehen, sondern eine gallertbildende Substanz sein, welche sowohl in chemischer als physikalischer Hinsicht vom arabischen Gummi sich unterscheidet, in Wasser aufquillt und sich so vertheilen läßt, daß sie theilweise durch ein Filter hindurchläuft. Er hielt den aufquellenden Bestandtheil des Traganths für eine Verbindung von Stärke mit Lignin (Holzfaser), die gleiche Eigenschaft mit dem Bassorin theile. Spätere Untersuchungen haben jedoch eine große Aehnlichkeit des in Wasser unlöslichen Bestandtheiles vom Traganth mit Bassorin nachgewiesen, und wenn auch einige Reactionen mit denselben anders erscheinen und deshalb ihm der Name Tragacanthin gegeben ist, so ist doch wahrscheinlich, daß Bassorin und dieser in Wasser aufquellende Bestandtheil des Traganths gleiche Substanzen sind. Im weißen trocknen Traganth fand Buchholz 43 Proc. Tragacanthin und 57 Proc. Arabin; Guerin-Varry aber im nicht getrockneten Traganth 53,3 Proc. Tragacanthin, 33,1 Proc. Arabin, 11 Proc. Wasser und 2,5 Proc. aus kohlensaurem Kali, Kalksalzen und phosphorsauren Salzen bestehende Asche.

Zur Darstellung des Bassorins übergießt man Traganth mit kaltem Wasser, gießt die Flüssigkeit von der aufgequollenen Masse ab, wäscht diese mit Wasser und schüttelt mehrfach mit salzsäurehaltigem Weingeist. Die Säure wird durch Waschen mit Alkohol entfernt und dann das Bassorin getrocknet. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$; beim Erhitzen auf 170° entweicht noch ein Atom Wasser und es bleibt dann die Verbindung $C_{12}\ H_9\ O_9$ zurück. Gegen Reagentien verhält es sich im Wesentlichen wie Arabin. Es löst sich leicht in Salzsäure und Ammoniak.

Nach den Berichten von Maltaß wird Traganth schon vor dem Export in der Türkei mit zwei geringeren Gummisorten verfälscht, von denen die eine in Armenien, die andere in Caramanien vorzugsweise von wilden Mandel- und Pflaumenbäumen eingesammelt wird; erstere wird von Mousful nach Constantinopel gesandt und kommt von hier als Mousfuli in den Handel, letztere wird direct von Smyrna aus als Caraman exportirt. Mousfuli und Caraman sind zuweilen als Bassora- und Kutera-Gummi beschrieben worden und besitzen nur sehr geringen Werth; dennoch werden dafür verhältnißmäßig hohe Preise bezahlt, weil sie zur Verfälschung des Traganths dienen, obgleich weder Mousfuli noch Caraman wie dieses blättrig sind und besonders das erstere viel dunkler gefärbt vorkommt. Die sich mit Verfälschung aller türkischen Droguen viel beschäftigenden Juden suchen das äußere Ansehen dieser Gummisorten auf die Weise dem des echten Traganths gleich zu machen, daß sie das in kleine unregelmäßige Stücke zerbrochene Caraman mit Bleiweiß weiß färben; hiervon lassen sich dem echten Traganth bis 50 Proc.

zusetzen; zur Verfälschung des Vermicelli-Traganths aber wird es zu sehr kleinen Stücken zerstoßen und nach dem Färben mit Bleiweiß etwa bis 30 Proc. demselben zugemischt. Oft werden auch die größeren Stücke von Caraman mit Bleiweiß gefärbt und für sich als gemeiner Traganth in den Handel gebracht. Das Moussuli dient zur Verfälschung der besseren Traganthsorten.

Theils für sich oder mit anderen Traganthsorten vermischt findet sich häufig ein Gummi, welches aus abgerundeten oder warzenförmigen Thränen besteht, die schmutzig gelb oder rostig aussehen; es quillt in Wasser viel stärker als die vorhergehenden Gummiarten auf, wird schleimig und zerfällt zum Theil in kleine flockige Massen, welche nach dem Aufrütteln in Wasser lange schwebend bleiben. Wie Traganth bildet es mit Wasser einen Schleim, der sich aber, wenn man ihn mit vielem Wasser verdünnt, wieder zu Boden setzt und auf Zusatz von Jod blau gefärbt wird. Guibourt nennt dieses Gummi Pseudo-Traganth und es ist wahrscheinlich, daß es das von Astragalus gummifer ausfließende Gummi ist.

Häufiger noch als im ganzen Zustande erleidet der Traganth in Pulverform eine Verfälschung mit anderen schweren Pulvern und besonders mit Senegalgummipulver.

Die Reinheit und Qualität des Traganths wird sich meistens schon aus seinem äußeren Ansehen erkennen lassen. Eine Verunreinigung mit Bleiweiß ergiebt sich aus dem dunkel gefärbten Niederschlage, welcher in der Lösung eines solchen Traganths durch Schwefelwasserstoffgas erzeugt wird; eine Beimischung von anorganischen Stoffen, wie Sand u. s. w., läßt sich nach dem Verbrennen in der Asche nachweisen; die Gegenwart von Senegalgummi erkennt man daran, daß ein Gemisch beider mit Wasser einen viel dünneren Schleim liefert, wie jedes Gummi für sich. Blanche verfährt bei Untersuchung des Traganths auf Senegalgummi in der Weise, daß er einen Schleim des zu prüfenden Traganths mit Wasser bildet und dazu unter Umrühren wenige Tropfen einer weingeistigen Guajactinctur setzt; war der Traganth rein, so tritt keine Veränderung des Schleimes ein, war er aber mit Senegal- oder arabischem Gummi gemengt, so nimmt das Gemisch nach wenigen Minuten eine blaue Färbung an; $^1/_{20}$ Theil arabisches Gummi kann hierdurch noch nachgewiesen werden; es ist aber dabei zu beachten, daß nur etwa 4 bis 5 Tropfen der Guajactinctur auf $^1/_2$ Loth Traganthschleim genommen werden müssen und daß erst nach Verlauf von 3 oder 4 Stunden dadurch eine Färbung hervorgerufen wird, wenn das arabische Gummi in geringen Mengen beigemischt war. In einer klaren filtrirten Traganthlösung erzeugt Alkohol einen geringen flockigen Niederschlag, der sich in der Lösung schwebend erhält; war aber darin zugleich arabisches Gummi, so entsteht ein stärkerer Niederschlag und die Lösung wird, je nach ihrem Gummigehalt, mehr oder weniger opalisirend.

Als Ersatzmittel des Traganths ist ein von Grieumard bereitetes Gummi vorgeschlagen, welches aber bisher wenig Anwendung gefunden hat. Dieses Gomme Grieumard wird aus den in den Johannesbrodfrüchten enthaltenen Kernen gewonnen, indem man sie zerquetscht und mit Wasser stehen läßt, wobei sie große Mengen von Schleim abgeben. Es soll in der Färberei zur Verdickung der Farben angewendet werden.

In der Medicin wird Traganth zuweilen als ein einhüllendes und erweichendes Arzneimittel bei Entzündung der Schleimhäute, sowie seiner schleimigen Eigenschaft wegen benutzt, um pulverige Stoffe in Flüssigkeiten schwebend zu erhalten. Außerdem wird es in einigen Gewerben angewendet und werden dazu oft geringere Sorten gesucht, welche z. B. von Schuhmachern zu dicken schleimigen Lösungen benutzt werden, um die Schuhsohlen glänzend zu machen.

III. **Pflanzenschleime.** Viele Samen, Wurzeln oder auch die ganzen Pflanzen geben beim Uebergießen mit Wasser und besonders beim Erhitzen auf etwa 70° eine schleimige Lösung, welche nach dem Durchseihen und Eindampfen eine dem Gummi sehr ähnliche Substanz hinterläßt.

Schmidt hält die Pflanzenschleime für dem Gummi ähnliche Kohlehydrate mit einem größeren oder geringeren Gehalt an phosphorsaurem und pflanzensaurem Kalk und meint, daß die relativen Mengen des letzteren ihre physikalischen Eigenschaften bedingen. Nägeli und Kramer suchen aber den Unterschied in der verschiedenen Molecularconstitution der Pflanzenschleime und auch vom physiologischen Standpunkte aus muß ein Unterschied zwischen den Schleimen und Gummiarten gemacht werden, da z. B. Kirschgummi und Traganth entschieden Secretionsproducte der Pflanzen sind, die eigentlichen Schleime dagegen als Verdickungsschichten der Zellenmembran auftreten und dadurch ihre nächste Verwandtschaft mit der Cellulose beurkunden, während Kirschgummi und Traganth dem arabischen Gummi näher stehen.

Die Pflanzenschleime sind nicht mit der in fleischigen Früchten auftretenden Pflanzengallerte, den Pectinverbindungen zu verwechseln, welche die gallertartige Gerinnung vieler frischer Fruchtsäfte veranlassen; die Pectinverbindungen sind von den Kohlehydraten, mithin auch vom Pflanzenschleim scharf durch das Verhältniß ihres Wasserstoffs zum Sauerstoff gesondert und zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Glieder in der Zusammensetzung nur durch die Elemente des Wassers von einander abweichen und daß jedes spätere Glied der Pectinreihe eine größere Acidität und Sättigungscapacität besitzt, als das vorhergehende.

Auf einem Quer- oder Längsschnitt durch den reifen Samen der Quitten und des Leins sieht man, nach dem vorherigen Erweichen des Samens in Weingeist, zu äußerst eine wasserhelle Zone, welche structurlos ist, bei vorsichtigem Wasserzusatz langsam aufquillt und sich als eine einfache Schicht bis zum Verschwinden des Zellenraumes verdickter Zellen erweist; die Verdickungsschichten sind vorzüglich auf die Außenwand der Zelle aufgelagert, verschieden dick und zersprengen bei fortdauernder Wasseraufnahme die zarten Zellenwände, so daß sie heraustreten können, um unter steter Vergrößerung des Volums endlich unsichtbar zu werden.

Quittenschleim; wird beim Schütteln der nicht zerkleinerten Quittenkörner mit Wasser als eine dicke,

fast durchsichtige Gallerte erhalten, von der beim Durchpressen durch Leinwand die Quittenkörner getrennt werden. 1 Th. der Samen und 40 Th. Wasser geben einen noch ziemlich dicken Schleim. Er ist in den gegen die Oberfläche des Samens senkrecht stehenden Zellen enthalten, welche beim Aufquellen in Wasser zerspringen, ist geruch- und geschmacklos, auch klebend. Beim Einäschern hinterläßt Quittenschleim eine große Menge Asche, die hauptsächlich aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk besteht und wovon der Schleim fast vollständig durch Behandlung mit Salzsäure und Weingeist befreit werden kann, so daß ein reiner Schleim von der Zusammensetzung des Bassorins zurückbleibt. Verdünnte Säuren verwandeln alle Schleime, aber besonders leicht Quittenschleim beim Kochen in Traubenzucker. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht daraus nicht wie aus Gummi Schleimsäure, sondern Kleesäure und wirken rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure auf den eingetrockneten Schleim ein, so entsteht eine in der Hitze explodirende Nitroverbindung. Alkohol erzeugt erst nach einiger Zeit darin eine weiße Trübung, kieselsaures Kali und Galläpfelaufguß verändern ihn gar nicht, wodurch er sich vom arabischen Gummi unterscheidet; durch Jod und Schwefelsäure wird er blau gefärbt und ebenso wird er durch Jodzink nach einigen Tagen prächtig roth, Leinsamen- und Flohsamenschleim dagegen nicht. Durch seine Löslichkeit in Wasser unterscheidet sich Quittenschleim von den Bassorin und Cerasin enthaltenden Gummiarten, von den Tangschleimen durch die flockigen, weißen Niederschläge, welche Bleizucker und Bleiessig darin hervorvorbringen.

Diese Verschiedenheiten in den Reactionen veranlaßten Pereira, den Hauptbestandtheil des Quittenschleims als eigenthümlich anzusehen und ihn zum Unterschiede von anderen Pflanzenschleimbestandtheilen Cydonin zu nennen, abgeleitet von dem botanischen Namen des Quittenbaumes, Cydonia vulgaris.

In der Medicin findet Quittenschleim zuweilen als Zusatz zu Augenwässern Anwendung und als Klebmittel macht er einen Bestandtheil einiger Haarparfümerien aus.

Leinsamenschleim, wird durch Schütteln oder Kochen des Leinsamens mit Wasser erhalten und durch Pressen durch Leinwand von den Samen getrennt; er ist nicht so durchsichtig wie Quittenschleim, wird durch Alkohol in weißen flockigen Fäden ähnlich wie Gummilösung niedergeschlagen und giebt mit Zinnchlorür, Bleizucker und Bleiessig weiße Niederschläge; er besitzt eine saure Reaction, schmeckt fade, ist fast geruchlos und wird weder durch Chlor noch durch Jod verändert; beim Abdampfen seiner Lösung zur Trockne hinterbleibt eine hornartige Substanz, welche im Aeußern dem arabischen Gummi gleicht, mit Wasser übergossen aufquillt, aber sich nur theilweise darin auflöst.

Die Samenschale des Leinsamens besteht aus sechs wesentlich verschiedenen Zellenschichten; die äußerste derselben bildet die Epidermis, bestehend aus prismatischen, ganz mit Schleim ausgefüllten Zellen, und nur diese Epidermiszellen geben den Schleim.

Leinsamenschleim wird in der Medicin und in geringer Menge bei der Dextrinbereitung benutzt.

Tangschleim, Carragheenschleim. An den felsigen Küsten Irlands und Schottlands kommen in reichlicher Menge Seetange, Fucus-Arten, vor, welche von den Bewohnern derselben schon seit den ältesten Zeiten als Nahrungsmittel angewendet werden; so benutzen die Irländer den Knorpeltang, das irländische Perlmoos (Fucus crispus) und die Schottländer haben ihren Zuckertang (Fucus saccharinus), welchen sie Dulce nennen. Diese Tange geben beim Kochen mit Wasser einen dicken Schleim, sie lösen sich in kochendem Wasser fast ganz zu einer schleimigen Gallerte, welche durch Leinwand gepreßt vom Zellgewebe gereinigt werden kann. Brown machte zuerst den Vorschlag, den Schleim der Tangarten möglichst rein darzustellen, um ihn anstatt des Gummis zu technischen Zwecken verwenden zu können. Er benutzte dazu den Blasentang (Fucus vesiculosus); dieser wird an der Sonne gebleicht, dann zerstoßen und in angesäuertem Wasser eingeweicht, welches öfter gewechselt werden muß; hierdurch werden die holzigen Bestandtheile des Tanges löslich gemacht, worauf man ihn in sehr verdünnter Schwefelsäure siedet, die Zersetzung des Zellgewebes dadurch begünstigt und den Austritt des Schleimes aus den Zellen befördert. Die Abkochung wird mit geringen Mengen Bleiglätte und etwas kohlensaurem Baryt zur Entfernung der freien Schwefelsäure gemischt, dann durch Digestion mit Thierkohle möglichst entfärbt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft; die trockne Masse wird schließlich pulverisirt, zur Entfernung der beigemischten salzsauren Salze mit Weingeist behandelt, wonach ein reiner Schleim hinterbleibt, der, wenn man ihn längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure siedet, dem arabischen Gummi gleich und ähnlich wird.

Carragheenschleim ist die Abkochung des Carragheen- oder Perlmooses (Fucus crispus). Dieses löst sich beim Kochen mit Wasser größtentheils auf und 1 Lth. desselben giebt mit 24 Lth. Wasser eine beim Erkalten gallertartig gestehende Flüssigkeit, die eigenthümlich widrig und etwas bitterlich schmeckt. Berzelius gab dem gallertartigen Bestandtheil dieser Fucusart den Namen Caragin in der Voraussetzung, daß er ein derselben eigenthümlicher Stoff sei. Außer einer geringen Menge von Kochsalz enthält der Carragheenschleim Spuren von Jod und Brom, denen ein Theil seiner medicinischen Wirkung ohne Zweifel zuzuschreiben ist.

Die Lösung des Carragheenschleimes wird durch Bleiessig und eine Lösung von kieselsaurem Kali niedergeschlagen, wird aber durch Zusatz von Alkohol nicht verändert, wodurch sie sich von Gummilösung unterscheidet; sie wird durch Jod nicht wie Stärke blau gefärbt, giebt mit Galläpfeltinctur nicht wie thierische Gallerte einen Niederschlag und bildet bei Einwirkung von Salpetersäure keine Schleimsäure wie das Gummi.

Als Arzneimittel findet Carragheenschleim viele Anwendung und dient häufig als Klärmittel bei der Bierfabrikation, wo in der Regel direct das Carragheenmoos benutzt wird.

Außer den angeführten Pflanzenschleimen finden sich solche in vielen Samen, Wurzeln u. s. w.; aber sie sind in ihren Eigenschaften von den genannten wenig verschieden und können daher übergangen werden.

IV. **Gummiharze.** Mit diesem Namen werden im Allgemeinen Gemenge von Gummi und einem oder mehreren Harzen bezeichnet, welche als trübe, undurchsichtige, bald weiße, bald gefärbte Säfte aus der Rinde der Zweige, Stämme und Wurzeln vieler Pflanzen ausfließen und an der Luft austrocknen. Manche Pflanzen lassen diese in besonderen Gefäßen enthaltenen, Milchsaft genannten Flüssigkeiten aus ihrer Rinde freiwillig ausfließen, bei anderen erfolgt dieses aber erst, nachdem in die Rinde Einschnitte gemacht oder die betreffenden Pflanzentheile auf andere Art verletzt worden sind; in der Regel läßt man den Milchsaft an der Pflanze eintrocknen; er enthält dann aber nicht allein Gummi und Harz, sondern noch andere Stoffe beigemengt, wie z. B. Pflanzenschleim, Stickstoff enthaltende Substanzen, fettes und ätherisches Oel, Kautschuk, Farbstoffe, bittere und scharfe Stoffe, organische Salze und organische Bestandtheile, deren Art und Menge bei den einzelnen Gummiharzen sehr verschieden ist.

Durch den nie fehlenden harzigen Bestandtheil sind die Gummiharze wesentlich von dem Gummi und den Pflanzenschleimen unterschieden und ihr eigenthümlicher Charakter wird in Folge dessen besonders dadurch ausgeprägt, daß sie sowohl von Wasser, wie von Weingeist und Aether nur unvollständig gelöst werden, denn Wasser löst nur den gummiartigen Bestandtheil, Aether und Weingeist allein das Harz. Sie geben beim Anreiben mit Wasser trübe, weiße oder gefärbte, dem ursprünglichen Milchsaft ähnliche Flüssigkeiten, in denen die harzigen Bestandtheile durch das aufgelöste Gummi schwebend erhalten werden; meistens sind sie feste Massen, spröde, leicht zerbrechlich und durchsichtig, jedoch nicht in dem Maße, wie die reinen Harze; sie besitzen einen eigenthümlichen Geschmack und Geruch.

Ammoniak. Unter diesem Namen kommt der eingetrocknete Milchsaft einiger zur Familie der Doldengewächse gehörenden Pflanzen als ein Gummiharz vor, welches hinsichtlich seines äußeren Ansehens oft große Verschiedenheiten zeigt, die zum Theil von seiner Abstammung, zum Theil aber nur von der Art seiner Gewinnung herrühren mögen. Vorzüglich sind es zwei Sorten des Ammoniakgummis, das afrikanische und das persische Ammoniak, welche im europäischen Handel auftreten und wegen verschiedener Abstammung auch abweichende Eigenschaften besitzen.

1) Afrikanisches Ammoniak ist der freiwillig ausgeflossene und eingetrocknete Milchsaft der in Nordafrika wild wachsenden Ferula tingitana *Herm.* Nach den Berichten Pereira's soll dieses afrikanische Ammoniak dasjenige sein, welches Hippokrates, Dioskorides und Plinius mit dem Namen Ammoniak belegt haben, und wirklich führt bereits Dioskorides als die Stammpflanze des Ammoniaks eine Ferula-Species auf, welche bei Cyrene in Afrika wachsen soll, während Plinius die Stammpflanze Metopion nennt, die in Afrika in dem heutigen Aethiopien neben dem Tempel des Jupiter Ammon einheimisch sei: nach Einigen soll das Gummiharz von diesem Tempel, nach Andern aber vom griechischen Worte Sand in Rücksicht auf die sandige Beschaffenheit des dortigen Bodens seinen Namen erhalten haben. Beide Sorten des von Dioskorides und Plinius erwähnten Ammoniaks, von denen die bessere dem Weihrauch gleichen und einen bitteren Geschmack neben einem Geruch nach Bibergeil besitzen, während die geringere wie Harz aussehen und mit Steinen und Erde vermischt sein soll, haben wahrscheinlich die Ferula tingitana als Stammpflanze gehabt, von der noch heute, wenngleich selten, das afrikanische Ammoniak gewonnen wird, welches über Marocco in den Handel kommt. Es besteht aus hellbräunlichen, mit einer gelblichen Schicht überzogenen Massen, welche im Innern und an der Berührungsfläche zweier Schichten schmutzig bläuliche Stellen zeigen, von Natur weich sind und noch leichter in der Wärme erweichen und den Fingern ankleben; es riecht schwach, benzoeartig und durchaus nicht widerlich, etwas süßlich, besonders beim Erhitzen, schmeckt wenig scharf, nicht bitter, sondern schleimig, etwas harzartig und unterscheidet sich in diesen Eigenschaften wesentlich von dem

2) persischen Ammoniak, dem eingetrockneten Milchsaft der Dorema Aucheri, einer Dolde, welche in West-Persien, namentlich bei Rischm, Tabbas am Nordrande der Salzwüste, südlich von Damgam am Fuße des Gebirgszuges Kuhi-Rischm in einer Höhe von 3000 bis 3500 Fuß wächst. Der Milchsaft dieser Dolde fließt an ihrer Basis freiwillig aus, oder er quillt aus den zahlreichen Einstichen und Verletzungen der Blätter hervor, welche Käfer an denselben erzeugen. Mit dem Vertrocknen der Pflanze erhärtet auch der ausgeflossene Milchsaft, so daß im Monate Juni die Ernte stattfinden kann, deren Ertrag zum Theil der Regierung als Zoll abgeliefert werden muß, theilweise aber direct über Buschir nach dem persischen Meerbusen geführt wird und von hier nach Europa gelangt.

Das persische Ammoniak scheint in alten Zeiten nicht bekannt gewesen zu sein, da es ebenso wenig wie die bisher als seine Stammpflanze angenommene Dorema Ammoniacum, eine in Persien wachsende Dolde, von alten Schriftstellern erwähnt wird. Avicenna spricht über Ammoniak, ohne seinen Ursprung anzuführen, und mit einiger Wahrscheinlichkeit läßt sich erst das Ammoniak als ein persisches ansehen, welches in den Schriften des persischen Arztes Abu Mansur Mowafik vom Jahre 1055 und des Beva Ben Khuas Khan vom Jahre 1512 erwähnt wird.

Die in unserem Handel vorkommenden Ammoniaksorten bestehen entweder aus Körnern oder Kuchen.

Ammoniak in Körnern besteht aus meistens rundlichen, erbsen- bis wallnußgroßen Stücken, welche wachsglänzend, milchweiß, opalähnlich durchsichtig sind, zuweilen einzeln vorkommen, meistens aber zusammengeklebt sind und körnige Massen bilden, in denen sich häufig Samen eingemischt finden; es wird bei längerem Liegen an der Luft gelb, zuletzt braungelb, ist hart, spröde, zeigt einen muschligen Bruch, erweicht wie Wachs in der Hand und klebt wie dieses, schmilzt beim Erhitzen schwer, verkohlt dabei und verbrennt wie ein Harz mit rußender Flamme unter Zurücklassung einer lockeren Kohle, die sich fast vollständig einäschern läßt. Das Körner-Ammoniak riecht eigenthümlich, etwas widrig, schmeckt ebenso widrig, scharf und bitter; es besitzt einen viel höheren Werth als

Ammoniak in Kuchen, welches eckige, zusammengelaufene, harte oder auch weiche und klebrige, schmutzig gelbe oder bräunliche Massen bildet, in denen viele weiße oder gelbliche Körner oder Streifen von reinem Ammoniak unregelmäßig enthalten und außerdem häufig Samen, Sand und Stengel eingeklebt sind.

Außer diesen beiden Sorten Ammoniak ist noch eine anzuführen, welche im Jahre 1839 zuerst von Tanger an Pereira gesandt wurde, bis jetzt aber wenig oder gar nicht im Handel vorgekommen zu sein scheint. Dieses Gummiharz besteht aus 3 Zoll langen, $^1/_2$ Zoll breiten und dicken Stücken von etwa 830 Grains Gewicht, welche außen uneben und so schmutzig aussehen, wie reines Ammoniak bei längerem Liegen an der Luft aussehen würde, wenn es sehr bestäubt und darauf zwischen den Fingern wiederholt geknetet wäre; es ist außen zum Theil mit Papier beklebt, zeigt auch stellenweise einen röthlichen erdigen Ueberzug, der unter Aufbrausen sich in Säuren löst. Inwendig sehen die Stücke fast ebenso wie persisches Ammoniak aus; nur sind sie nicht ganz so weiß wie dieses, sondern mehr braunröthlich und an einigen Stellen fast bläulich. Vielleicht sind sie zusammengeknetete Körner des persischen Ammoniaks, von dem sie sich aber durch ihren milderen Geschmack und ihren schwächeren Geruch unterscheiden, der dem des persischen Ammoniaks auch gar nicht ähnlich ist, wenn es erwärmt wird.

Reines Ammoniak hat 1,207 spec. Gew., löst sich zu $^1/_4$ Th. in Wasser, bildet nach dem Zerreiben mit Wasser eine milchweiße Flüssigkeit (Emulsion), löst sich etwa zu $^3/_4$ Th. in Weingeist zu einer sauer reagirenden, bräunlichen Tinctur. Wasser löst davon nur das beigemischte Gummi, welches den nicht löslichen harzigen Bestandtheil in Wasser schwebend erhält, Weingeist dagegen löst das darin enthaltene Harz und das ätherische Oel. Alle diese Bestandtheile sind im Ammoniak in verschiedener Menge enthalten, wie die von Buchholz und Braconnot ausgeführten Analysen ergeben:

	Buchholz.	Braconnot.
Harz	72,0	70,0
Lösliches Gummi	22,4	18,4
Bassorin	1,6	4,4
Flüchtiges Oel, Wasser 2c.	4,0	7,2
	100,0	100,0

Das flüchtige Oel des Ammoniaks geht bei der Destillation desselben mit Wasser mit den Wasserdämpfen über und ist klar, farblos, starkriechend. Das Harz erhält man durch Ausziehen des Ammoniaks mit Alkohol, Vermischen der Lösung mit Wasser und Abdestilliren des Weingeistes, wobei es als eine röthlich durchsichtige, geschmacklose, aber nach Ammoniak riechende Masse zurückbleibt, welche bei 54° schmilzt, durch Reiben nicht elektrisch wird, in Weingeist, fetten und ätherischen Oelen löslich ist und in höherer Temperatur unter Aufblähen und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs zersetzt wird. Von Aether wird es in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden, von Schwefelsäure leicht gelöst, durch Zusatz von Wasser aber wieder aus der Lösung abgeschieden; Salpetersäure verwandelt es in eine noch nicht untersuchte bittere Substanz und Oxypikrinsäure. Das bei der Behandlung des Ammoniaks mit Weingeist zurückbleibende Gummi ist leicht löslich in Wasser und seine Lösung wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker oder Kalkwasser gefällt, durch salpetersaures Quecksilberoxydul schwach getrübt. Beim Eindampfen dieser Gummilösung erhält man einen rothgelben, spröden, durchsichtigen Rückstand von schwach bitterem Geschmack, der durch Salpetersäure in Schleimsäure, Oxalsäure und Apfelsäure umgewandelt wird.

Picard erkannte im Jahre 1852 das unterchlorigsaure Natron als ein ausgezeichnetes Reagens auf Ammoniakgummi, da wenige Tropfen seiner wäßrigen Lösung, zu einer weingeistigen Ammoniaklösung gesetzt, in dieser augenblicklich eine deutliche rothe Färbung veranlassen; es können auf diese Weise äußerst geringe Spuren von Ammoniak nachgewiesen werden; die entstehende Färbung ist jedoch nicht sehr dauernd und verschwindet leicht bei Luftzutritt, ebenso wenn das unterchlorigsaure Natron in großem Ueberschuß zugesetzt worden war, oder vorhandene Säure gleichzeitig eine Entwicklung von Chlor aus dem Reagens veranlaßte. Picard hat nachgewiesen, daß nicht das Gummi des Ammoniaks diese Reaction giebt, sondern nur das Harz, und zwar allein der Theil desselben, welcher in Aether löslich ist; er hat ferner durch Untersuchungen über das Verhalten des unterchlorigsauren Natrons gegen andere Harze, vorzüglich gegen diejenigen, welche, wie das Ammoniak, auch von Doldenpflanzen abstammen und sonst in fast allen Reactionen die größte Uebereinstimmung zeigen, erkannt, daß nur Ammoniaklösung diese charakteristisch rothe Färbung mit unterchlorigsaurem Natron annimmt, und hiernach läßt sich das letztere als Reagens zur Nachweisung des Ammoniaks in anderen Gummiharzen anwenden. Unterchlorigsaures Kali und unterchlorigsaurer Kalk zeigen ein gleiches Verhalten gegen Ammoniaklösung, Chlor allein aber verändert die Ammoniaklösung ebenso wenig wie Chlor-, Jod-, Chrom-, salpetrige und Salpeter-Säure.

Anwendung. Das Ammoniak wird hauptsächlich in der Medicin verwendet; innerlich genommen wirkt es erweichend, lösend, erregend auf die Nerven und das Lymphgefäßsystem und wird zu diesen Zwecken theils in Pillen, Latwergen oder den schon erwähnten Emulsionen mit geeigneten Zusätzen gegeben; äußerlich wird es als Zusatz zu Pflastern zur Zertheilung und Erweichung von Geschwülsten und Abscessen benutzt. In der Technik findet es nur geringe Verwendung, fast allein wohl nur zu Glas- und Porzellankitten; es macht z. B. einen Bestandtheil des Diamantkittes aus, der nach folgender Vorschrift bereitet werden kann: Man löst 1 Unze Hausenblase in 6 Unzen Wasser, dampft die Lösung auf 3 Unzen ein, fügt $1^1/_2$ Unzen Alkohol hinzu, läßt das Gemisch einmal aufkochen und preßt es durch Leinwand; während die Lösung dann noch heiß ist, fügt man $^1/_2$ Unze einer Emulsion von Ammoniak und etwa ebenso viel einer weingeistigen Mastixlösung zu und bedeckt nach dem Umrühren die Mischung, welche nach dem Erkalten als eine milchige dicke Gallerte erscheint und bei der Verwendung erst durch Erwärmen flüssig gemacht werden muß.

Stinkasant, Teufelsdreck, Asa foetida, ist der eingetrocknete Milchsaft eines Doldengewächses,

welches Nartex Asa foetida *Falc.*, Ferula Asa foetida *L.* oder Asa foetida disganensis *Kämpf.* genannt ist und in den westpersischen Provinzen Khorassan und Laar, nördlich vom Hindu-Kusch-Gebirge in der Ebene von Turkestan bis an den Amu, ferner in den afghanistanischen Provinzen Beludschistan und Kandebar bis an die östliche Seite des Indus wild wächst. Der fast kahle Stengel dieser Dolde ist inwendig markig, an der Basis etwa 6 bis 7 Zoll im Umfange dick und ungefähr 2 Fuß hoch; es finden sich daran große Wurzelblätter, die in 3 bis 5 buchtige Stücke getheilt sind, im Winter grün bleiben und im Frühlinge abfallen, außerdem zahlreiche aber sehr kleine Stengelblätter. Die Wurzel ist perennirend, läuft nach der Spitze conisch zu, ist ziemlich fest, mit einer schwärzlichen Rinde bedeckt und an ihrer Spitze mit vielen Zasern versehen; inwendig enthält sie ein weißes fleischiges Mark und einen dicken weißen Milchsaft, welcher außerordentlich knoblauchartig riecht und widerlich bitter schmeckt. Der Saft dieser Wurzel liefert den Stinkasant. Zu seiner Gewinnung werden wenigstens vier Jahre alte Wurzeln zuerst von ihren Wurzelblättern und Wurzelzasern befreit und darauf in die Wurzeln selbst Querschnitte gemacht, aus denen der Milchsaft ausfließt und bei warmem Wetter bald erhärtet; von Mitte April bis Juli kann diese Operation viermal ausgeführt werden. Der Stinkasant soll auch freiwillig aus der Pflanze ausschwitzen oder durch Pressen der Wurzeln und Einkochen des erhaltenen Saftes gewonnen werden, und diesen verschiedenen Gewinnungsweisen ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, daß der Stinkasant des Handels verschiedenes Ansehen besitzt und zuweilen große Unterschiede hinsichtlich seiner Reinheit zeigt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß andere Ferula-Arten ein dem Stinkasant ähnliches Gummiharz liefern und daß dieses dem Stinkasant der Ferula Asa foetida entweder substituirt oder wenigstens beigemischt werde. Pope beschreibt sogar Ferula persica als die Stammpflanze des echten Stinkasants, womit sich das College of Physicians in Edinburg einverstanden erklärte, während Andere diese Dolde für die Stammpflanze des Sagapens halten.

Es ist unbestimmt, zu welcher Zeit der Stinkasant zuerst bekannt gewesen und beschrieben worden ist; die Nachforschungen über sein Vorkommen und seine Verwendung in älteren Zeiten werden dadurch sehr erschwert und äußerst unsicher, daß der Stinkasant von Einigen mit dem oft angewendeten Cyrenischen Saft (Succus Cyrenaicus) verwechselt worden ist, während beide Stoffe von Anderen für identisch angesehen sind. Letztere Ansicht ist jetzt wohl hinreichend durch die Entdeckung der Stammpflanze des Succus Cyrenaicus widerlegt, welche ziemlich mit den auf cyrenischen Münzen eingegrabenen Figuren übereinstimmt; aber es ist sehr wahrscheinlich, daß die Alten für den immer seltener werdenden Succus Cyrenaicus einen anderen ähnlichen Saft substituirten, den sie ebenso wie den echten mit dem Namen Laser bezeichneten. Da in der Regel Hirten die Pflanzen, welche diesen Saft lieferten, als Viehfutter benutzten, so war der Laser genannte Saft besonders in Cyrene sehr selten geworden und wurde lange Zeit hindurch nur allein aus Persien und Medien eingeführt. Pereira ist der Ansicht, daß dieser aus Persien kommende und dem Succus Cyrenaicus ähnliche erhärtete Saft unser heutiger Stinkasant gewesen ist. In Bezug auf die Bildung des Wortes Asa foetida glaubt man, daß es orientalischen Ursprungs und vielleicht von dem Namen der erwähnten Säfte abgeleitet sei. Avicenna macht schon einen Unterschied zwischen einer wohlriechenden und einer stinkenden Assa, und die Bezeichnung Asa foetida für letztere soll nach Murray's Berichten von Mönchen der Schule zu Salerno eingeführt worden sei.

Der Stinkasant bildet unregelmäßig gestaltete, gelbliche oder rothgelbe bis braune Stücke von verschiedenem Umfange, welche auf der frischen Bruchfläche weiß oder röthlichweiß, halbdurchsichtig und wachsglänzend aussehen, nach wenigen Stunden durch den Einfluß der Luft und des Lichtes violettroth werden und nach Verlauf einiger Tage nelkenbraun erscheinen. Von den im Handel auftretenden Sorten sind anzuführen:

1) Stinkasant in Körnern oder Thränen; ist die beste aber nur selten vorkommende Sorte und besteht aus einzelnen, eckigen, rundlichen oder tropfenförmigen, erbsen- bis wallnußgroßen Stücken, welche inwendig weiß, außen aber gelb oder braungelb aussehen; sie haben einen muschligen, fettglänzenden Bruch, besitzen Wachsconsistenz und erweichen leicht zwischen den Fingern, wobei sie zäh und klebrig werden; sie lassen sich daher nur bei großer Kälte pulvern. Diese Sorte Stinkasant schmeckt widerlich bitter und riecht stark knoblauchartig, doch nicht so widerlich und stark als

2) Stinkasant in Massen, welcher die gewöhnlichste Handelswaare ist und in Farbe und Reinheit sehr variirt. Er besteht aus unregelmäßigen Klumpen, die aus mehr oder weniger großen, hellen und dunklen, ungleich geformten, dicht zusammengeklebten Stücken gebildet sind; diese treten auf dem Bruch von einer schmutzig röthlichen Masse scharf begrenzt hervor und geben dem Stinkasant ein mandelartiges Ansehen, weshalb er im Handel Mandel-Stinkasant genannt wird. In der Regel ist diese Sorte außen und auch innen mit Haaren und Stengeln untermischt, welche von den Thierhäuten oder Blättern herrühren, in denen sie verpackt zu werden pflegen.

3) Steiniger Stinkasant, kommt verhältnißmäßig wenig im Handel vor und scheint ein Kunstproduct zu sein; er besteht aus unförmlichen, eckigen, schwach gelblichen und an der Luft leicht bräunlich werdenden Stücken, welche viele kleine glänzende Punkte und Blättchen einschließen. Der Geruch ist schwächer und nicht so unangenehm als der der vorhergehenden Sorten. In einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt dieser Stinkasant zu einem Oel, dabei tritt ein starker Knoblauchgeruch, später ein brenzlicher Geruch auf und zuletzt bleibt eine Kohle von der Größe des angewendeten Stückes zurück, die bei anhaltendem Glühen zuletzt zu einer weißen, auf Zusatz von Säuren stark aufbrausenden Asche verbrennt.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Zu den hervorragendsten und besonders zur Erkennung des Stinkasants dienenden Eigenschaften gehört sein eigen-

thümlicher, knoblauchartiger Geruch, der in höherer Temperatur sehr unangenehm hervortritt, ebenso sein scharfer und bitterer Geschmack und die Farbeveränderung, welche eine frische Bruchfläche desselben an der Luft und dem Lichte erleidet. Wasser löst davon kaum die Hälfte, und der zerriebene Stinkasant bildet damit eine Emulsion, in welcher die harzigen Bestandtheile desselben durch das gelöste Gummi suspendirt erhalten werden. Weingeist löst etwas mehr als die Hälfte vom Stinkasant, die Lösung enthält Harz und ätherisches Oel. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt ihn besonders rasch beim Erwärmen und giebt damit schließlich eine dunkle, blutrothe Lösung unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure; nach dem Vermischen dieser sauren Lösung mit Wasser und Sättigen mit Aetzkali im Ueberschuß nimmt sie eine prächtige blaue Farbe an, die besonders schön in reflectirtem Lichte auf der Oberfläche der Lösung sichtbar ist.

Die von Brandes ausgeführte Analyse des Stinkasants, mit welcher eine neuere von Riegel übereinstimmt, hat die folgende Zusammensetzung desselben ergeben:

Harz	48,8	Proc.
Gummi und Salze	19,4	„
Bassorin	6,4	„
Aetherisches Oel	4,6	„
Wasser	6,0	„
Kohlensaurer u. schwefels. Kalk	9,3	„
Sand, Holztheile u. s. w.	4,5	„
Eisenoxyd, Thonerde u. s. w.	1,0	„
	100,0	Proc.

Das ätherische Oel des Stinkasants kann durch Destillation desselben mit Wasser erhalten werden; es ist neuerdings von Hlasiwetz untersucht, der jedoch von gutem Stinkasant nur 3,13 Proc. ätherisches Oel erhielt; das Oel ist schwach gelblich, dünnflüssig, klar, beginnt bei 135° zu sieden, erleidet aber dabei, ebenso wie bei längerem Aufbewahren eine Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es besitzt einen milden, hinterher bitteren Geschmack, riecht sehr stark nach Knoblauch, ist leicht flüchtig, löslich in Alkohol und Aether, ebenso in 2000 Th. seines Gewichts Wasser. Es absorbirt leicht Sauerstoff und erhält dadurch eine saure Reaction, ursprünglich ist es aber frei von Sauerstoff und Stickstoff; der in dem Oel enthaltene Atomcomplex $C_{12}H_{11}$ kann mit Schwefel zwei Verbindungen eingehen, von denen das natürliche Asafötidaöl variirende Mengen enthält: $C_{12}H_{11}S$ ist das ursprüngliche Oel, welches beim Aufbewahren allmälig in $C_{12}H_{11}S_2$ übergeht. Silberoxyd bildet damit Schwefelsilber, das Oel wird zerstört, oxydirt und unter den entstehenden Producten findet sich Ameisensäure. Aus Lösungen von Metallsalzen schlägt das Oel Schwefelmetalle nieder, nur mit Platin- und Quecksilberlösungen giebt es eigenthümliche Verbindungen, welche je nach der Concentration der Lösungen, nach der Temperatur und der Zeit der Einwirkung verschiedene Zusammensetzung zeigen. Die Bestandtheile des Oels und des Platinchlorids tauschen sich gegenseitig aus, so daß die Chlorverbindung von dem Radical des Oels und Schwefelplatin entstehen, welches letztere sich mit unzersetztem Oel zu einem Schwefelsalze verbindet, während erstere mit unverändertem Platinchlorid ein Doppelchlorid bildet.

Asafötida-Harz erhält man beim Abdestilliren der weingeistigen Lösung des Stinkasants, wobei das Oel übergeht und sich ein Harz ausscheidet, welches fast gar nicht mehr riecht, schmutzig weiß ist, sich an der Luft rosenroth färbt, mit Schwefelsäure eine grüne Lösung bildet, aus welcher sich beim Zumischen von Wasser rosenrothe Flocken ausscheiden. Es enthält keinen Schwefel. Bei trockner Destillation des Harzes geht zuerst Wasser und ein Rest des Oels über, dann blähet es sich stark auf, entwickelt Schwefelwasserstoff und geräth zuletzt ins Kochen. Der größte Theil dieses Harzes ist auch in Aether löslich.

Asafötida-Gummi bleibt beim Lösen des Stinkasants in Weingeist zurück, bildet nach dem Trocknen eine graue hornartige Masse, welche sich in Wasser fast ganz löst, bei trockner Destillation unter anderen Producten Ameisensäure und wenig Essigsäure liefert.

Der Stinkasant findet häufig in der Medicin Anwendung; er wirkt flüchtig erregend und beruhigend auf das Nerven- und Lymphsystem, wird gegen Krämpfe, Hysterie und Hypochondrie, gegen Verschleimung der Brust-, Unterleibs- und Harnorgane verordnet und in Pillen oder Emulsionen innerlich gegeben, auch als Zusatz von Pflastern äußerlich angewendet. In Persien benutzt man ihn zum Würzen der Speisen.

Sagapen. Die Stammpflanze dieses Gummiharzes ist noch nicht genau gekannt, soll aber nach Willdenow's Berichten die schon erwähnte Ferula persica *Willd.* sein, welche nach Pope eine Sorte des Stinkasants liefert. Sagapen wird schon von Hippokrates, Dioskorides und Plinius erwähnt; Letzterer nennt es Sacopenium und Dioskorides hält es für den eingetrockneten Milchsaft der in Alderbidschan in Westpersien wild wachsenden angeführten Dolde, die vielleicht aber Ferula Szovitziana *Dec.* ist. Nach Göbel soll Sagapen zugleich mit Mutterharz nach Petersburg kommen und hier von letzterem gesondert werden, wobei 20 bis 30 Colli Mutterharz 2 bis 5 Colli Sagapen geben. Man unterscheidet zwei Sorten:

1) Persisches Sagapen erscheint in braungelben oder grünlichbraunen, etwas durchscheinenden Massen, in denen sich schmutzig braungelbe Körner befinden; es ist weich, zähe, läßt sich nur bei großer Kälte schwierig pulvern, riecht nach Knoblauch, aber auch zugleich nach Pfeffer, schmeckt knoblauchartig, brennend scharf wie Pfeffer, aber nicht bitter.

2) Levantisches Sagapen besteht aus kleinen bis nußgroßen eckigen oder abgerundeten Körnern, die gelb oder rothbraun aussehen, durchscheinen, auf dem Bruch wenig glänzen, leicht sich pulvern lassen und nach Knoblauch riechen, bitter, etwas kratzend und knoblauchartig schmecken.

Sagapen löst sich theilweise in Weingeist, theilweise in Wasser, mit letzterem bildet es, wie alle Gummiharze, eine Emulsion; beim Erhitzen schmilzt die persische Sorte leichter und vollständiger als die levantische und beide verbrennen in höherer Temperatur mit rußender Flamme. Seine hauptsächlichsten Bestandtheile sind

Harz, Gummi und ätherisches Oel, denen nach Brandes' und nach Pelletier's Analysen Kalksalze der Phosphorsäure, Schwefel- und Apfelsäure beigemischt sind.

Das ätherische Oel des Sagapens schmeckt schwach und riecht stark nach Knoblauch, ist schwach gelblich, löst sich in Alkohol und Aether, wird beim Vermischen mit Schwefelsäure roth gefärbt und sinkt in Wasser zu Boden, ist mithin schwerer als dieses. Das Harz des Sagapens wird von Aether in ein darin lösliches und ein darin unlösliches Harz getheilt; das in Aether lösliche Harz besitzt einen schwachen Geruch nach Sagapen und einen milden, hinterher bitteren Geschmack, röthlichgelbe Farbe, löst sich in Alkohol, theilweise in Terpentinöl, bildet mit Schwefelsäure eine blutrothe Lösung, aus der Wasser einen violett gefärbten Stoff abscheidet; es wird durch Salzsäure röthlich, dann blau und zuletzt braun; das in Aether unlösliche Harz dagegen ist geruch- und geschmacklos, bräunlichgelb gefärbt, löslich in Alkohol und Kalilauge, aber unlöslich in Terpentinöl. Der gummiähnliche Bestandtheil ist größtentheils in Wasser löslich, enthält aber etwas nicht lösliches Bassorin.

Das Sagapen wird fast nur und sehr wenig als Arzneimittel angewendet und wirkt ähnlich aber schwächer als der Stinkasant.

Mutterharz. Syn. Galbanum. Ueber die Abstammung und Gewinnung dieses Gummiharzes hat Buhse der naturforschenden Gesellschaft in Moskau Mittheilungen gemacht, wonach er die Stammpflanze desselben, Ferula erubescens *Aucher-Eloy*, an den felsigen Abhängen des westpersischen Gebirges Demawend in einer Höhe von 4000 bis 8000 Fuß, ferner in der Nähe der großen Salzwüste, aber nicht in dieser selbst, fand. Lindley erklärte Mutterharz als den eingetrockneten Saft von Opöidia Galbanifera, Don glaubte aus einer zwischen dem Mutterharz gefundenen Frucht, der Stammpflanze einen neuen Namen, Galbanum officinale, geben zu müssen; beide Gattungen hält aber Buhse für falsch und auch die ursprüngliche Ableitung des Gummiharzes von einer in Südafrika vorkommenden Pflanze, Bubon gummiferum *L.*, ist unhaltbar, da diese wenigstens im Culturzustande keinen Mutterharz liefernden Milchsaft ausfließen läßt. In Persien wird nur von Ferula erubescens Mutterharz gewonnen.

Das Mutterharz fließt freiwillig als dicker und bald eintrocknender Milchsaft aus dem Stengel dieser Dolde, besonders aus dessen unterem Theile und wird von den Einwohnern gesammelt, ohne daß sie Einschnitte machen; es ist frisch milchweiß, klebrig, wird an der Luft rothgelb, zähe und endlich fest. Es werden im Handel zwei Arten unterschieden:

1) Levantisches Mutterharz, welches aus Mittel-Afrika über Triest und Marseille in den europäischen Handel gebracht wird. Es kommt in Körnern und Massen vor und besteht aus tropfenförmigen, erbsen- bis haselnußgroßen, länglichen, einzelnen oder für sich oder mit einer einhüllenden braunen Masse zusammengeklebten, gelblichen, röthlichen oder grünlichbraunen Stücken, die schwach durchscheinend sind, harzartigen, glänzenden Bruch zeigen. Zuweilen ist dieses Mutterharz in Massen weich, knetbar und klebend und wird erst nach einiger Zeit fest und spröde, so daß es leicht gepulvert werden kann; es enthält dann auch wohl Haare, Stengel u. dgl. beigemengt. Sein Geruch ist stark, durchdringend, eigenthümlich, aber nicht unangenehm, sein Geschmack bitter und widrig scharf.

2) Persisches Mutterharz, erscheint seltener wie das vorhergehende im deutschen Handel, mehr dagegen auf russischen Märkten und kommt aus Persien über Astrachan und Orenburg nach dem europäischen Rußland in Thierhäuten oder Matten verpackt in unregelmäßigen, bräunlichrothen und gestreiften Klumpen, die frisch sehr weich sind, so daß sie auseinanderfließen. In der Regel sind sie mit Stengeln und Haaren u. dgl. verunreinigt; sie riechen durchdringend, unangenehm, dem Stinkasant ähnlich, schmecken widrig bitter und sind hinsichtlich ihrer Qualität oft sehr verschieden.

Mutterharz löst sich nur theilweise in Wasser und bildet damit zusammengerieben eine schmutzig gelbliche Emulsion; dem größeren Theil nach löst es sich in Alkohol zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, es schmilzt vollständig in der Wärme, verkohlt und verbrennt nach Art der Harze mit rußender Flamme und bei trockner Destillation desselben gehen zuerst etwa 6 Proc. einer gelblich gefärbten, Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit über, der erst ein hellgrünes, leichtes und später ein blaues, zuletzt braunrothes Oel folgen. Durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Mutterharz entsteht nach Böttcher und Will Stiphninsalpetersäure ohne gleichzeitige Bildung von Oxalsäure, nach Meißner durch Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. neben anderen Producten auch Essigsäure und Oxalsäure.

Pelletier's und Meißner's Analysen des Mutterharzes haben darin etwa 66 Proc. Harz, 20 bis 24 Proc. Gummi, 3,5 bis 6 Proc ätherisches Oel, holzige Stoffe u. dgl. ergeben.

Das flüchtige Oel des Mutterharzes geht bei dessen Destillation mit Wasser über, ist farblos und klar, schmeckt anfänglich brennend, dann kühlend und bitter, riecht wie Mutterharz und Kampher, ist löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Das Harz ist dunkelbraun, durchsichtig glänzend, geruch- und geschmacklos, löslich in Alkohol und Aether, kaum löslich in Terpentinöl beim Erwärmen; mit Schwefelsäure übergossen bildet es eine dunkelbraungelbe Lösung. Beim Erhitzen des Harzes auf 140° bis 150° giebt es nach Pelletier das schon oben angeführte blaue Oel.

Verfälschungen des Mutterharzes mit Ammoniak oder Sagapen sollen zuweilen vorkommen und lassen sich leicht durch ein genaues Durchsehen des zu prüfenden Gummiharzes erkennen. Vorzugsweise wird Mutterharz in der Medicin verwendet, da es erregend und flüchtig reizend auf Nerven und Gefäßsystem, später beruhigend wirkt; es wird innerlich in Pillen, Latwergen oder besonders in Emulsionen bei Stockungen im Drüsensystem gegeben; äußerlich wird es in Pflastern als ein zertheilendes Mittel viel angewendet.

Bdellium. Von diesem Gummiharze, das sich unter dem Namen Maldakon Balseham auf den Baza-

ren von Smyrna und Cairo findet, unterscheidet man zwei Sorten, afrikanisches und indisches Bdellium; das afrikanische Bdellium ist der freiwillig ausfließende und erhärtete Milchsaft eines am Senegal in Senegambien wachsenden Strauches, welcher Heudelotia africana oder Balsamodendron africanum genannt ist. Es besteht aus etwa 1 Zoll dicken, unregelmäßigen, gelblichen bis braunrothen, spröden und etwas fettglänzenden Stücken, welche einen unebenen Bruch haben, in der Wärme weich und knetbar werden, balsamisch riechen, bitter schmecken und dabei den Zähnen leicht anhängen. Das indische Bdellium, das in der Bibel erwähnte Bdellium, ist der aus Einschnitten ausfließende, erhärtete Milchsaft einer in Scinde bei Garrah, Tattah u. s. w. vorkommenden Pflanze, welche nach Stoks Balsamodendron Mukul Hook, viel unwahrscheinlicher aber nach Royle Amyris Commiphora sein soll; es besteht aus schwärzlichen, mit Erde bestäubten, holzige und erdige Verunreinigungen enthaltenden Massen, die auf dem Bruch matt glänzen, bitter und scharf, zugleich terpentinartig schmecken.

Afrikanisches Bdellium enthält nach Pelletier's Analysen in 100 Th.:

Aetherisches Oel	1,2
Lösliches Gummi	9,2
Harz	59,2
Bassorin	30,6

Mit Wasser angerieben bildet es eine schmutzig weiße Emulsion, Alkohol löst davon Harz und ätherisches Oel zu einer goldgelben Tinctur, die bei Zusatz von Wasser milchig trübe wird; Salpetersäure scheidet aus derselben ein schwefelgelbes Harz ab, aber die trübe Flüssigkeit färbt sich mit der Zeit nicht wie Myrrhentinctur violett, sondern bleibt unverändert.

Myrrhe. Dieses schon seit den ältesten Zeiten bekannte Gummiharz ist der erhärtete Milchsaft der Balsamodendron Myrrha *Nees*, eines in den Wäldern bei Gison in Arabien und dem nordöstlichen Theile Afrikas wachsenden Baumes. Die schon im alten Testamente wiederholt angeführte Myrrhe ist bestimmt schon lange vor Christi Geburt ein Handelsartikel gewesen, höchst wahrscheinlich bereits zu Demokrates' Zeiten benutzt worden; Dioskorides zählt sogar verschiedene Varietäten derselben auf, unter denen er die beste mit Troglodytica bezeichnet. Einer Sage nach soll dieses Gummiharz seinen Namen der Tochter des cyrischen Königs Cimfras verdanken, welche Myrrha geheißen hat, wegen begangener Verbrechen nach Arabien geflohen und hier in einen Baum verwandelt worden sein soll, der nach ihr seinen Namen erhalten. Der Myrrhenbaum wurde erst in Europa bekannt, nachdem Ehrenberg im Jahre 1825 von seinen gemeinschaftlich mit Hemprich in Asien und Afrika unternommenen Reisen zurückkehrte und einen Zweig dieses Baumes mitbrachte, welcher von Nees von Esenbeck beschrieben und gezeichnet worden ist.

Die Araber nennen den aus der Rinde dieses Baumes hervorquellenden gelblichen, zuletzt bräunlich und hart werdenden Saft Murr, die Indianer im Districte Aden: Heera Böl. In dem nordöstlichen Theile Afrikas wird nach Vaughan die Myrrhe 40 Meilen von Aden entfernt, in der Nähe von Hurrur eingesammelt und der größte Theil derselben im November, December und Januar zur großen Messe in Berbera gebracht, von wo sie ihren Weg nach Aden und von da theils nach Amerika, theils über Bombay nach Europa nimmt. Früher wurden die besseren Sorten Myrrhe von der Türkei und nur die geringeren von Ostindien importirt, jetzt aber kommt Myrrhe fast nur von Ostindien und gewöhnlich in 100 bis 200 Pfd. enthaltenden Kisten, deren Inhalt in der Regel schon sortirt, seltener ein Gemenge aller Myrrhensorten (Myrrha in sortis) ist.

Ausgelesene Myrrhe, von der man nach Größe, Farbe und Reinheit der Stücke verschiedene Handelssorten unterscheidet, besteht aus unregelmäßig gestalteten, dunkel oder hell rothbraunen, leicht zerbrechlichen, halbdurchsichtigen Stücken von jeder Größe bis etwa zur Dicke einer großen Wallnuß; sie besitzen einen angenehm balsamischen, aber eigenthümlichen Geruch, gewürzhaft bitteren Geschmack, sind gewöhnlich an ihrer Oberfläche staubig und lassen sich sehr schwierig zu einem feinen Pulver zerreiben. Die Myrrhe in Sorten besteht aus unreineren, dunkleren, aber auch hellgelben, meistens undurchsichtigen Stücken, welche häufig durch Befeuchten mit Alkohol an ihrer Oberfläche glänzend gemacht sind; sie ist mit Rindestückchen, auch wohl mit erdigen Stoffen oft verunreinigt.

Wie aus allen Gummiharzen löst Wasser auch aus der Myrrhe nur das Gummi und bildet mit derselben eine Emulsion; Alkohol und Aether lösen nur Harz und Oel. Die alkoholische Myrrhentinctur ist goldgelb, wird durch Wasser bläulichweiß gefällt, durch Salpetersäure unter Abscheidung eines weißen Harzes bald violett gefärbt; ebenso wird sie durch rauchende Salpetersäure zuerst braun und zuletzt ebenfalls violett gefärbt. Die Myrrhe selbst wird durch siedende Salpetersäure erst schwarzbraun und es lösen sich dann davon violettrothe und bald verschwindende Flocken ab, bis das Gummiharz selbst in eine orangerothe harzige Masse verwandelt ist. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern blähet sich auf, entzündet sich, verbrennt mit heller rußender Flamme und hinterläßt eine lockere Kohle, welche zu einer weißen, aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Talkerde, wenig Gips und Eisenoxyd bestehenden Asche verbrennt.

Myrrhe enthält nach den von Brandes und Ruickholdt ausgeführten Analysen in 100 Th.:

	Brandes.	Ruickholdt.
Aetherisches Oel	2,60	2,18
Harz	27,80	44,76
Arabin	54,38	40,81
Bassorin	9,32	—
Verlust, Salze, Unreinigkeiten	5,90	10,38
Wasser	—	1,47
	100,00	100,00

Wird Myrrhe mit Alkohol extrahirt, so bleibt ein nach dem Trocknen gelblich weißer, leicht zerreiblicher Rückstand, welcher nur schwach nach Myrrhe riecht und schmeckt, sich in kaltem und heißem Wasser löst und alle Eigenschaften des Arabins besitzt. Wenn man von einer weingeistigen Lösung der Myrrhe den Alkohol abdestillirt, so läßt sich aus dem dicklichen Rückstande das

ätherische Oel der Myrrhe durch oft wiederholtes Aufgießen von Wasser und Destilliren gewinnen; es wird durch die Wasserdämpfe mit übergeführt, schwimmt auf dem Wasser, ist dickflüssig, hellweingelb, riecht und schmeckt myrrhenartig, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Ruickholdt nennt dieses Oel Myrrhol; die Veränderung desselben durch Einwirkung der Luft soll nach Bley und Diesel davon herrühren, daß es sich in ein weiches Harz und Ameisensäure verwandle, welche letztere die saure Reaction der länger aufbewahrten weingeistigen Myrrhenlösung bedinge. Destillirt man den Weingeist von einer weingeistigen Myrrhenlösung ab und dampft den Rückstand bei gelinder Wärme in einer Schale zur Trockne ein, so erhält man den harzigen Bestandtheil der Myrrhe, welchen Ruickholdt Myrrhin nennt und für ein neutrales Harz erklärt; es ist rothbraun, spröde, riecht und schmeckt schwach nach Myrrhe, entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt mit Hinterlassung einer geringen Menge Asche. Wird es 6 Stunden lang einer Temperatur von 168° ausgesetzt, so destillirt eine stark saure Flüssigkeit ab und es bleibt ein sprödes, braunes, glänzendes Harz zurück, das sich in Aether und Alkohol löst, dessen Lösung sauer reagirt und von Ruickholdt für ein saures Harz gehalten wird, das er Myrrhinsäure nennt.

Beim Kochen der Myrrhe mit Wasser erleidet ihr Harz und ätherisches Oel eine Veränderung, weshalb die heißen wäßrigen Myrrhenauszüge stets verändertes Harz enthalten.

Häufig kommt die Myrrhe des Handels mit anderen Stoffen gemengt vor, unter denen vorzüglich Pseudo-Myrrhe, ostindische Myrrhe und Bdellium hervorzuheben sind.

Pseudo-Myrrhe besteht aus großen, ungleich gestalteten Stücken, welche meistens Bruchtheile eines cylinderförmigen Körpers sind; sie sind außen mit unregelmäßigen Vertiefungen versehen, bestäubt, schmutzig röthlichbraun, haben einen glasglänzenden ebenen Bruch, sind in dünnen Schichten wie Senegalgummi durchsichtig. Die Pseudo-Myrrhe scheint weniger Harz als die echte Myrrhe zu enthalten, da sie sich fast ganz in Wasser auflöst; sie riecht und schmeckt nur schwach myrrhenartig und kann schon hieran und ferner dadurch von echter Myrrhe unterschieden werden, daß ihre weingeistige Tinctur durch Wasser und Salpetersäure nicht verändert wird, während sich der weingeistige Auszug der echten Myrrhe durch Wasser bläulichweiß trübt und Salpetersäure darin unter Abscheidung von gelben Harzpunkten eine rothbraune, zuletzt eine violette Färbung erzeugt.

Ostindische Myrrhe ist der echten Myrrhe sehr ähnlich, soll von einem, dem echten Myrrhenbaum ähnlichen Baume gewonnen und hauptsächlich von Indien und China über Aden ausgeführt werden. Im Jahre 1851 kam davon eine Sendung von Bombay auf den englischen Markt; die Stücke waren dunkler als die der echten Myrrhe gefärbt; sie geben mit Alkohol eine dunkelgelbe Tinctur unter Zurücklassung eines undurchsichtigen weißen Rückstandes und unterscheiden sich dadurch von echter Myrrhe, welche mit Alkohol eine hellgoldgelbe Tinctur giebt, während ein schöner gelber undurchsichtiger Rückstand bleibt.

Bdellium ist der echten Myrrhe im Aeußern oft sehr ähnlich, unterscheidet sich aber davon durch seine mehr grünlichbraune Farbe, den terpentinartigen Geruch und bitteren, etwas scharfen Geschmack. Afrikanisches und indisches Bdellium nehmen bei Behandlung mit Salpetersäure keine violette Farbe an und ihre weingeistige Lösung wird durch Wasser gelbweiß getrübt, Salpetersäure scheidet daraus ein schwefelgelbes Harz ab, aber es entsteht dabei keine violette Färbung, wie sie echte Myrrhe zeigt. Wird Myrrhe mit Wasser angerieben, die Emulsion filtrirt und zur klaren Lösung Bleisalzlösung gemischt, so entsteht ein bedeutender Niederschlag, welchen Lösungen des indischen Bdelliums nicht geben.

Myrrhe wird vorzüglich in der Medicin angewendet; sie wirkt tonisch reizend, den Stoffwechsel befördernd, die Unterleibsorgane stärkend, wird innerlich in Pulver, Pillen u. s. w. gegeben; äußerlich bedient man sich ihrer zu Zahnpulver, Zahnpasten, Zahntincturen und die Myrrhetinctur wird Gurgelwässern sehr oft zugesetzt, auch wohl zur Heilung von Geschwüren und Wunden angewendet.

Euphorbium, ist das Product mehrerer in Aegypten, Arabien, Aethiopien und den canarischen Inseln einheimischen Euphorbiaarten, vorzugsweise der Euphorbia antiquorum, E. officinarum, E. canariensis. Es fließt aus der Pflanze in Form eines milchigen Saftes, der auf die Finger gebracht ätzend wirkt und an der Sonne an der Pflanze zu unregelmäßigen, gelblichen, tropfenähnlichen Körnern erhärtet. Nur selten fließt der Saft dieser von den Arabern wegen ihres giftigen Milchsaftes verabscheuten Pflanzen freiwillig aus, sondern in der Regel werden die Pflanzen im Frühjahr mit Stöcken geschlagen, um die Zweige zu verwunden und dadurch den Milchsaft zum Ausfluß zu bringen; er wird nach dem Erhärten von der Pflanze abgelesen und in kleinen aus Bocksfellen zusammengenähten Säcken verpackt auf die Bazars gebracht.

Linsen- bis bohnengroße, runde oder eckige Stücke, die mit zwei oder mehreren Löchern versehen sind, gelblich braungelb, matt und bestäubt aussehen und mit Stachelspitzen, Samenkapseln und dicken, knotigen, an den Kanten mit Stacheln besetzen Stengelstücken gemengt sind. Die in dem Euphorbium vorkommenden Stacheln sollen nicht von den Euphorbiaarten selbst, sondern von den stacheligen Pflanzen herrühren, welche unter den Euphorbiapflanzen wachsen und auf die der Milchsaft tropft. Euphorbium ist geruchlos, schmeckt anfangs nicht, aber hinterher bitter und scharf, wirkt reizend auf die Haut und sein Staub verursacht heftiges Niesen.

Die Hauptbestandtheile des Euphorbiums sind Harz, ein wachsartiger Stoff, apfelsaurer Kalk, auch apfelsaures Kali und Kautschuk; Pelletier hat darin auch ätherisches Oel gefunden. Das Euphorbiumharz wurde von Buchner und Herberger als die salzartige Verbindung eines basischen und eines sauren Harzes angesehen, welche beide Harze Berzelius Alpha- und Betaharze nannte; ersteres ist krystallinisch, letzteres amorph, das amorphe Harz ist löslicher in Alkohol als das krystallinische. Aus der heißen, weingeistigen Lösung des Betaharzes scheidet sich nach dem Erkalten wieder Harz

ab, welches nach Rose eine andere Zusammensetzung wie die erwähnten Harze besitzt und von Berzelius Gammaharz genannt ist.

Euphorbium löst sich theilweise in Wasser, theilweise in Weingeist, es riecht beim Erhitzen angenehm, schmilzt, entzündet sich dann und verbrennt mit heller rußender Flamme. Es findet sehr geringe Anwendung in der Medicin wegen seiner drastisch brechenerregenden Wirkungen und muß mit Vorsicht gegeben werden, da es schon in kleinen Gaben giftig wirkt; es wird äußerlich als Zusatz zu blasenziehenden Pflastern benutzt. Der frische Milchsaft wird von den Arabern zum Vergiften ihrer Pfeile angewendet.

Weihrauch. Dieses schon von Moses erwähnte und von den Alten bei religiösen Ceremonien gebrauchte Gummiharz ist der eingetrocknete Saft mehrerer Bosweliaarten, welche auf Coromandel, in Persien, Arabien wachsen. Man unterscheidet zwei Sorten des Weihrauchs, den arabischen und ostindischen Weihrauch.

1) Arabischer Weihrauch. Der an der Ostküste Afrikas in großer Menge auf Kalkböden des Hochlandes wachsende Baum, welcher nach Vaughan den von den Arabern Lubân genannten Weihrauch liefert, heißt Boswellia floribunda *Royl.* Vaughan sah ihn in der Nähe von Cap Gardafui und beschreibt ihn als einen 12 bis 15 Fuß hohen Baum, dessen Stamm unten mannsdick ist; sein Holz ist weißfaserig, weich, mit einer $\frac{1}{2}$ Zoll dicken gelbbraunen Rinde und einem glänzenden Häutchen bekleidet, das beim Wachsen des Stammes platzt und sich in geöltem Papier ähnlich sehenden Bändern ablöst. Zur geeigneten Jahreszeit werden in den Stamm dieses Baumes Einschnitte gemacht, aus denen der Saft fortwährend und reichlich hervorfließt, so daß er zuweilen den ganzen Stamm überzieht und glänzend macht, bis sich die Wunden durch eingetrockneten Saft schließen; dieser wird dann abgeschabt und mit dem auf den Boden geflossenen und eingetrockneten gesammelt. Ohne sortirt zu werden, wird der arabische Weihrauch nach Suez und von da über Venedig und Marseille zu uns gebracht, oder es wird die ganze Ernte zu 28 bis 40 Pfd. in Schaffelle verpackt, auf Kameelen nach der Messe zu Berbera transportirt und von hier nach arabischen Häfen oder auch durch Hindu-Kaufleute nach Bombay versandt.

Der nach Europa kommende Weihrauch wird hier ausgelesen, wodurch zwei Sorten, ausgelesener und ordinärer Weihrauch, entstehen. Der ausgelesene Weihrauch besteht aus rundlichen oder länglichen, tropfenförmigen, blaßgelben oder röthlichen, auf dem Bruch wachsglänzenden Stücken, welche außen bestäubt sind, im Munde erweichen, balsamisch bitter und scharf schmecken, schwach, angenehm balsamisch riechen und zerrieben ein weißes Pulver geben. Ordinärer Weihrauch sind die beim Auslesen übrig gebliebenen unreinen und dunkleren Stücke, die Thus genannt werden, gewöhnlich zu größeren Massen zusammengebackt und mit Rindenstückchen verunreinigt sind.

2) Ostindischer Weihrauch ist das Product der Boswellia serrata, welche auf Coromandel, in Persien und auf der Küste Hadramant in Arabien wächst. Dieser Weihrauch ist dem vorigen sehr ähnlich, nur haben die Stücke fast immer Kugelform, sind durchsichtig und hinterlassen beim Verbrennen eine schwärzliche Asche, während die erstere Sorte eine weiße Asche giebt.

Nach den von Braconnot ausgeführten Analysen besteht der ausgelesene Weihrauch in 100 Th. aus:

Harz	56	Th.
Gummi	30,8	„
In Wasser und Weingeist unlöslichem Rückstand	5,2	„
Aetherischem Oel	8	„

Der Weihrauch löst sich daher nur theilweise in Weingeist, theilweise in Wasser, bildet mit letzterem zerrieben, eine milchige Flüssigkeit. Er schmilzt beim Erhitzen unvollständig, verbreitet dabei einen starken, angenehmen, balsamischen Geruch, entzündet sich zuletzt und verbrennt mit heller, stark rußender Flamme unter Hinterlassung von etwa 3 Proc. Asche.

Stenhouse destillirte Weihrauch mit Wasser und erhielt dabei 4 Proc. an ätherischem Oel, welches farblos war, spec. Gew. 0,866 und einen angenehmen, terpentinähnlichen Geruch besaß; in gewöhnlichem Weingeist löste sich das Oel wenig, vollständig dagegen in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol und Aether. Das Harz des Weihrauchs ist nach Johnston's Untersuchungen ein saures Harz.

Weihrauch findet hauptsächlich in der Medicin wegen seiner erregenden, harntreibenden und wundenheilenden Eigenschaften Anwendung; er dient als Zusatz zu Zahnpulvern, Pflastern, macht einen Bestandtheil der Räucherspecies aus. Der Gebrauch des Weihrauchs zum Räuchern in heidnischen Tempeln, der noch jetzt in katholischen Kirchen besteht, wurde durch die heidnischen Thieropfer veranlaßt, indem man durch die Weihrauch-Räucherungen die unangenehm riechenden Gase der verbrennenden Opferthiere zu verdecken suchte.

Opopanax. Dieses Gummiharz ist der aus Verletzungen des Wurzelkopfes und des unteren Theils der Stengel hervorquellende und an der Luft eingetrocknete goldgelbe Milchsaft einer in Griechenland, Kleinasien, Italien, Sicilien und dem südlichen Frankreich an Zäunen und auf Schutthaufen wachsenden Dolde, Opopanax Chironium *Koch.* Opopanax wird schon von Dioskorides und Theophrastus erwähnt, von Hippokrates bereits als Arzneimittel angewendet. Es erscheint in Körnern und Kuchen.

Opopanax in Körnern besteht aus eckigen und kugeligen, bis wallnußgroßen Klumpen von scharfem bitteren Geschmack, starkem und widrigem, dem Ammoniakgummi ähnlichem Geruch; sie sind rothgelb bis bräunlich, undurchsichtig und außen bestäubt, fettig anzufühlen, zeigen einen wachsglänzenden Bruch mit hellen und dunklen Stellen, geben zerrieben ein goldgelbes Pulver. Opopanax in Kuchen besteht aus unregelmäßig geformten, dunkel graubraunen, leicht zerreiblichen und mit holzigen Theilen vermischten Massen, deren Bruch wenig glänzt und die schwächer als die vorhergehende Sorte schmecken.

Nach den von Pelletier ausgeführten Analysen enthält Opopanax in 100 Th.:

Harz	42,0
Gummi	33,4
Stärke	4,2
Extractivstoff	1,6
Wachs	0,3
Holzige Theile	9,8
Äpfelsäure	2,8
Flüchtiges Oel und Verlust	5,9

In Wasser löst es sich theilweise und bildet damit angerieben eine Emulsion; Alkohol löst es ebenfalls theilweise zu einer braunen Tinctur, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols ein durchsichtiges, braunes und eigenthümlich riechendes Harz hinterläßt. Dieses schmilzt bei 100°, zersetzt sich schon bei etwas höherer Temperatur, ist nach dem Erkalten spröde, löst sich in Alkohol, Aether und alkalischen Lösungen; aus letzterer Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure das Harz in gelblichen Flocken gefällt. Beim Erhitzen schmilzt Opopanax nur unvollständig, verbreitet dabei einen widrigen knoblauchartigen Geruch, bräunt und entzündet sich, brennt mit leuchtender und rußender Flamme und hinterläßt eine schwer verbrennliche Kohle.

In früheren Zeiten wurde Opopanax viel in der Medicin als ein reizendes und reinigendes Mittel gebraucht, wird aber jetzt nur noch selten, höchstens als Zusatz zu Pflastern angewendet.

Gummigutt. Die ersten Nachrichten über Gummigutt finden sich in den Schriften eines Clusius vom Jahre 1605, welcher zwei Jahre vorher durch Peter Garet in Amsterdam etwas von dem von Admiral van Neck aus China mitgebrachten und nach seinem orientalischen Namen Ghittaiemou genannten Gummiharze empfangen hatte. Dieser Beschreibung des Gummigutts sind keine Nachrichten über seine Stammpflanze beigegeben, die damals wohl gar nicht gekannt wurde, jetzt aber ziemlich genau beschrieben ist und der Gattung Hebradendron zugezählt werden muß, deren einzelne Arten verschiedene Sorten des Gummigutts liefern, die in ihrer Zusammensetzung ziemlich übereinstimmen und im Handel nur nach dem Lande ihrer Production unterschieden werden; hauptsächlich gehören hierher siamesisches und ceylonisches Gummigutt.

Das siamesische Gummigutt ist der aus der Rinde des Stammes ausfließende und eingetrocknete gelbe Milchsaft der in Siam wachsenden Hebradendron cochinchinensis *Lindl.* Nach König werden Zweige und Blätter dieser Pflanze abgebrochen, in die Rinde des Stammes Einschnitte gemacht, aus denen der gelbliche Milchsaft ausfließt; er wird auf Baumblätter oder Cocusnußschalen gesammelt und von diesen in flache irdene Schalen gegossen, damit er in freier Luft eintrocknen kann, dann wird er in Baumblätter eingewickelt in den Handel gebracht. Dieses Gummigutt kommt aus Siam über Singapore und Canton nach England und ist die am meisten in unserem Handel vorkommende Sorte; es läßt sich nach Form und Qualität eintheilen in Röhren-Gummigutt, Kuchen- oder Klumpen-Gummigutt und gemeines Gummigutt.

1) Röhren-Gummigutt entsteht auf die Weise, daß man den halbflüssigen Milchsaft in Bambusrohr eingießt und dann vollständig austrocknen läßt; es erscheint in 3/4 bis 3 Zoll im Durchmesser haltenden, meistens hohlen Cylindern, welche oft gerollt zu sein scheinen, häufiger aber an ihrer Außenseite Eindrücke zeigen, welche von dem Bambusrohre herrühren, in welches es halbflüssig eingegossen war; es ist spröde, undurchsichtig, nur in dünnen Splittern etwas durchscheinend, zeigt einen muschligen, glänzend braungelben Bruch, ist in der Regel außen mit einem grünlich-gelben Pulver bedeckt, das ihm ein schmutziges Aussehen ertheilt, hat keinen Geruch und schmeckt auch anfänglich wenig, hintennach aber scharf und kratzend. Alkohol löst davon etwa 4/5 Th. auf, Wasser bildet damit eine gelbe Emulsion, löst gleichzeitig 1/4 Th. seines gummiartigen Bestandtheiles, der nicht gelöste harzige Theil desselben wird vollständig von Aether gelöst.

Geringe Sorten dieses Röhren-Gummigutts sind härter als die vorhergehende, haben einen erdigen Bruch, eine braune oder graugelbliche Oberfläche, die häufig fremde Beimischungen erkennen läßt; Aether und Wasser nach einander angewendet lösen sie nicht vollständig und die Lösung giebt nicht selten einen Gehalt an Stärkemehl, durch die blaugrüne Färbung zu erkennen, welche Jodlösung durch Bildung von Jodstärke in derselben verursacht.

2) Kuchen- oder Klumpen-Gummigutt erscheint in schwer zerbrechlichen, 3 bis 4 Pfd. schweren, unregelmäßigen Massen, die Holztheile einschließen, außen keine Schilfeindrücke zeigen, auf dem Bruch blasig, splittrig und glanzlos sind und in ihrer Qualität etwa den geringeren Sorten des Röhrengummigutts gleichstehen; wie diese enthalten sie Stärkemehl, welches wahrscheinlich dem Saft vor dem Erhärten beigemischt worden ist.

3) Gemeines Gummigutt ist von ungleicher Qualität, aber stets geringer und schlechter als die vorhergehenden Sorten; es enthält viele fremde Stoffe, namentlich nicht unbedeutende Mengen von Stärkemehl, hat einen erdigen, graugelblichen Bruch, liefert ein graugelbes Pulver und mit Wasser angerieben eine graugelbe Emulsion.

Das ceylonische Gummigutt ist kein europäischer Handelsartikel, kommt nur auf die Bazars von Coromandel, ist der eingetrocknete Milchsaft von Hebradendron cambogioides *Graham;* der Stamm dieser auf Ceylon wachsenden Pflanze soll nach Murray beim Beginn des Blühens durch scharfe Steine mit Einschnitten versehen, der ausfließende Milchsaft gesammelt und getrocknet werden; es bildet platt-rundliche, über 1 Pfd. schwere Massen, die durch Zusammenkneten von unregelmäßigen Tropfen und erdigen Stoffen gebildet zu sein scheinen; im Uebrigen gleicht es in allen Eigenschaften dem vorhergehenden Siam-Gummigutt.

Außer den angeführten Hebradendron-Arten liefern noch andere ein Gummigutt, welches den beschriebenen sehr ähnlich ist. Eine im britischen Reiche Mysore in Ostindien wachsende Hebradendron pictorium liefert nach Christison das im Handel selten erscheinende Mysore-Gummigutt, die in der britischen Provinz Tenasserim in Hinterindien einheimische Hebradendron ellipticum das Tenasserim-Gummigutt. Das Mysore-Gummigutt stimmt in Betreff seiner Bestandtheile und deren Beschaffenheit mit dem Röhren-Gummigutt überein.

Gummigutt giebt beim Anreiben mit Wasser eine gelbe trübe Flüssigkeit, in welcher das darin enthaltene gelbe Harz durch das gelöste Gummi suspendirt erhalten wird. Nach der Behandlung des Gummigutts mit Aether und Weingeist bleibt ein Gummi zurück, das durch Auflösen in Wasser, Fällung und Waschen mit Weingeist rein erhalten werden kann und wie arabisches Gummi zusammengesetzt ist.

Das Harz des Gummigutts kann mit Aether extrahirt werden; nach dem Eindampfen der ätherischen, braunen Lösung erhält man es als rothe Masse, welche zerrieben ein schönes gelbes Pulver giebt, in Wasser unlöslich, in Aether, weniger in Alkohol löslich ist. Wird die weingeistige Lösung des Gummiguttharzes mit reinem oder kohlensaurem Kali vermischt und durch Abdampfen hinreichend concentrirt, so wird eine Verbindung des Harzes mit Kali ausgeschieden, welche in einer concentrirten Lösung von freiem oder kohlensaurem Kali unlöslich ist. Eine ähnliche Verbindung geht das Harz mit Baryt, Blei und Silber ein, die sich beim Vermischen seiner weingeistigen Lösung mit entsprechenden Baryt-, Blei- und Silbersalzen ausscheiden; die Bildung solcher salzartigen Verbindungen, sowie die entschieden sauren Eigenschaften der Harzlösung lassen das Harz als ein saures Harz, eine Säure erkennen.

Chlor bleicht und zerstört das Gummigutt, ebenso wird es von Salpetersäure beim Kochen in Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure umgewandelt.

Gummigutt riecht eigenthümlich beim Erhitzen, schmilzt nicht, erweicht aber und zersetzt sich unter gleichzeitiger Verkohlung; es brennt in einer Lichtflamme angezündet mit heller rußender Flamme. Die Zusammensetzung des Gummigutts ist von Christison untersucht worden; seine Resultate sind auf 100 Th. berechnet:

	Röhren-G.	Kuchen-G.	Gem. G.	Ceylon-G.
Harz	74,2	64,3	35,0	68,8
Arabin	27,8	20,7	14,2	20,7
Stärke	—	6,2	19,0	—
Wasser	4,8	4,0	10,6	4,6
Unlösl. Rückstand	—	4,4	22,0	6,8

Eine geringe Anwendung findet Gummigutt mit Wasser angerieben als gelbe Wasserfarbe in der Malerei; mehr wird es in der Medicin angewendet; es wirkt auf Magen und Darmcanal reizend, wird gegen Wassersucht, chronische Hautausschläge und Wurmkrankheiten verordnet, muß aber mit Vorsicht gegeben werden, da es in größeren Gaben als 10 bis 15 Gran heftiges Erbrechen erregt und selbst den Tod herbeiführt. Fast niemals wird es allein, sondern stets mit einhüllenden Stoffen vermischt, in Pillen, Latwergen und Emulsionen verordnet.

Schwanert u. Stohmann.

Druck von M. Bruhn in Braunschweig.